ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
MAR 19 '65

# MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT UND F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

79. BAND, 6. (SCHLUSS-)HEFT
MIT 53 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN IM DEZEMBER 1948)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1948

Mh. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage: 13. u. 27. I., 10. u. 24. II., 10. u. 24. III., 28. IV., 12. V., 9. u. 23. VI.

## Monatshefte für Chemie

1. Für alle mit der Zeitschrift zusammenhängenden Fragen besteht innerhalb der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse die „Kommission für die Monatshefte für Chemie".

2. Die Zeitschrift erscheint bis auf weiteres in einzeln berechneten Heften; je 5 bis 6 Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und nach den entstandenen Herstellungskosten. Für Lieferungen in das Ausland gelten Auslandspreise.

3. Für die Aufnahme kommen ausschließlich Originalarbeiten in Betracht, deren Umfang 20 Seiten nicht übersteigt. Es wird empfohlen, jedem Manuskript normalen Umfanges eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Druckzeilen) beizufügen (vgl. 5.). Jede Arbeit hat eine Angabe über das Institut, aus dem sie stammt, oder die Anschrift des Verfassers zu enthalten. Abhandlungen polemischen Inhalts werden nur aufgenommen, wenn sie tatsächlich Richtigstellungen enthalten.

4. Der Text soll so knapp wie nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen usw. sind auf das Nötigste zu beschränken; Formeln sind möglichst raumsparend zu schreiben. In Fällen, wo ein Rückgriff auf umfangreiches Belegmaterial auf die Dauer gesichert werden soll, kann der Verfasser dieses Material — vorteilhaft in mehrfacher Ausfertigung — bei der Akademiekanzlei, Wien I/1, Universitätsplatz 2, hinterlegen; von dort kann es Interessenten zur Einsicht freigegeben oder für begrenzte Frist leihweise zur Verfügung gestellt werden. Hierüber wird in der in den Monatsheften erscheinenden gekürzten Arbeit ein Vermerk angebracht.

5. Manuskripte für die Monatshefte sind an die Schriftleitung, Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Galinovsky, Wien IX/71, Währingerstraße 38 (Tel. A 10-4-50) einzusenden. Die Schriftleitung bestätigt dem Einsender den Tag des Posteinganges. Die Herausgeber legen die von ihnen als geeignet befundenen Manuskripte in der jeweils nächsten Sitzung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse vor. Hierüber erscheint eine Mitteilung (falls laut Ziffer 3 der Text für eine kurze Zusammenfassung eingereicht wurde, unter deren Beifügung) im „Anzeiger der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse der Österreichischen Akademie der Wissenschaften", der unmittelbar nach jeder

*Fortsetzung auf der III. Umschlagseite*

## Inhaltsverzeichnis

79. Band / 6. Heft

Seite

**Späth, E. †** und **Luzia Pallan-Raschik.** Über das dimere Formisobutyraldol und einige tetraldanähnliche Abkömmlinge. (XVII. Mitteilung über Derivate des Acetaldols und des Crotonaldehyds.) ..... 447

**Abel, E.** Über die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Eisensalze ..... 457

**Goubeau, J.** und **H. Seifert.** Über die physikalischen Eigenschaften und Ramanspektren von Olefinen in der $C_6$- bis $C_{11}$-Reihe ..... 469

**Schauenstein, E.** Absorptionsspektrographische Studien an l-Ascorbinsäure I ..... 487

**Tschamler, H.** Über binäre flüssige Mischungen VI. ..... 499

**Tschamler, H.** Über binäre flüssige Mischungen VII—IX. ..... 508

**Lock, G.** und **G. Gergely.** Zur Kenntnis sterischer Einflüsse auf Ringschlußreaktionen ..... 521

**Breitenbach, J. W.** und **H. P. Frank.** Über osmotische und Quellungsgleichgewichte von Polystyrol ..... 531

**Breitenbach, J. W.** und **H. P. Frank.** Über die Entropie begrenzter Quellungen ..... 554

**Wacek, A.** und **G. Eisner.** Über die Aufnahme gebundenen Phenols durch Fichtenholz ..... 564

*Fortsetzung auf der III. Umschlagseite*

# Über das dimere Formisobutyraldol und einige tetraldanähnliche Abkömmlinge.

(XVII. Mitteilung über Derivate des Acetaldols und des Crotonaldehyds.)

Von

**E. Späth †**, w. M. d. österr. Akad. d. Wiss., und **Luzia Pallan-Raschik.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

*(Eingelangt am 2. März 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 11. März 1948.)*

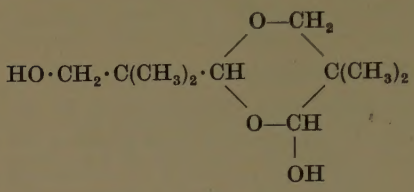
Vor einigen Jahren stellten *E. Späth* und *I. v. Szilágyi*[1] fest, daß das dimere Formisobutyraldol eine aldoxanartige Struktur (I) aufweist. Bei der Wahl dieser Formel gingen sie von der Voraussetzung aus, daß sich bei der Anlagerung der beiden monomeren Formisobutyraldolmolekeln zum dimeren Aldol zwei ungleichartige Hydroxylgruppen bilden, nämlich eine alkoholische und eine halbacetalartige, die sich in ihren Eigenschaften unterscheiden mußten. Diese Annahme wurde durch die verschieden rasche Verseifbarkeit der Acetylgruppen des Diacetats des dimeren Formisobutyraldols mit verd. Salzsäure bestätigt. In Übereinstimmung mit dieser Konstitution gelang es, an das monomere Formisobutyraldol Aldehyde unter Bildung von einfachen Aldoxanen anzulagern. Nun schien es uns doch noch nicht völlig ausgeschlossen, daß sich die beiden Formisobutyraldolmolekeln in anderer Weise zum dimeren Aldol vereinigen. Es konnte nämlich jeweils die Hydroxylgruppe der einen Molekel mit der Carbonylgruppe der anderen unter Entstehung von zwei Halbacetalbindungen reagieren, was zur Bildung eines Achterringes entsprechend der Formel II führen mußte. Von dieser Konstitution leitet sich auch die von *E. Späth* und *I. v. Szilágyi*[2] aus dem dimeren Formisobutyraldol und Ammoniak dargestellte kristallisierte Verbindung ab. Die leichte Spaltbarkeit dieses Stoffes durch Salzsäure in Formisobutyraldol und Ammoniak gab Anlaß zur Annahme der Formel III,

---

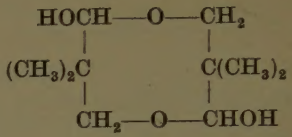
[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 949 (1943).

[2] Mh. Chem. **76**, 77 (1946).

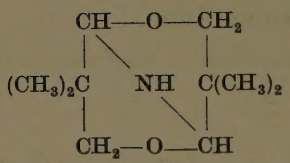
während durch die anscheinend näherliegende Konstitution IV diese Reaktionsweise nicht zu erklären war.



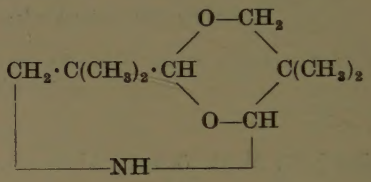
I



II

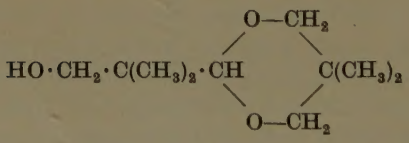


III

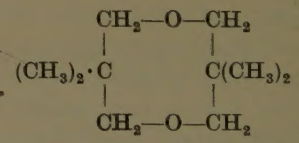


IV

Unter diesen Umständen war es von Interesse, einen weiteren Beweis für die angenommene Konstitution (I) des dimeren Formisobutyraldols zu erbringen. Gelang es, das dimere Aldol zum Acetal V zu reduzieren, so konnte wohl diese Frage zugunsten der Formel I als endgültig geklärt gelten, da ja bei Annahme des Achterringes eine Verbindung von der Struktur VI zu erwarten war. Das Acetal V war bereits von *E. Späth*



V



VI

und *I. v. Szilágyi*[1] durch Erhitzen von $\beta,\beta$-Dimethyl-$\alpha,\gamma$-dioxypropan mit dimerem Formisobutyraldol im Einschlußrohr bei Anwesenheit von HCl-Gas auf 100° als eine bei 65 bis 66° schmelzende Verbindung erhalten worden. Die gewünschte Reduktion des dimeren Formisobutyraldols gelang über ein Bromid, das beim Einleiten von HBr in die ätherische Lösung des dimeren Formisobutyraldols in weißen Kristallen ausfiel. Über seine genaue Formel kann nichts gesagt werden, da es sich beim Umkristallisieren leicht zersetzt und daher nicht verläßlich gereinigt werden konnte. Die Brombestimmung ließ auf die mögliche Anwesenheit einer Verbindung von der Bruttoformel $C_{10}H_{19}O_3Br \cdot HBr$ schließen, bei der die Acetalhydroxylgruppe des dimeren Aldols durch ein Br-Atom ersetzt ist. Bei Anwesenheit eines Bromatoms an Stelle der alkoholischen Hydroxylgruppe des dimeren Formisobutyraldols wäre kein so schneller

Austausch des Bromatoms beim Erhitzen dieser Verbindung mit Wasser zu erwarten gewesen. Ebenso spricht die Eliminierung des Broms bei längerem Stehen des Bromids an der Luft, wobei die Verbindung fast quantitativ unter HBr-Abgabe in das später besprochene Tetraldan des Formisobutyraldols übergeht, gegen diese Annahme, und auch die rasche Bildung dieses Stoffes wäre mit ihr nicht in Einklang zu bringen. Daher vermuten wir, daß das zweite Br-Atom der Verbindung als HBr an eines der Ring-O-Atome addiert wurde nach Art der Salzbildung beim 1,4-Dioxan. Diese Verbindung haben wir nunmehr sogleich nach der Darstellung der Reduktion unterzogen. Die besten Ausbeuten bei dieser Reaktion erzielten wir, als wir ohne Isolierung des Bromids die ätherische Lösung samt dem ausgefallenen Bromid mit Eisessig, Zinkstaub und einer Lösung von HBr in Eisessig versetzten und unter Kühlung rasch turbinierten. Das alkalisierte Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert, durch Ausschütteln mit Äther und Sublimation bei 1 Torr das Acetal erhalten. Die Verbindung wurde durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt identifiziert. Dieses Ergebnis beweist, daß die von *E. Späth* und *I. v. Szilágyi* angenommene Formel (I) des dimeren Formisobutyraldols richtig ist. Um dieses Acetal V scheint es sich auch bei der Verbindung zu handeln, die bei der von *R. Böhm*[3] durchgeführten Reduktion des dimeren Formisobutyraldols mit Zink und verdünnter Salzsäure als kristallisiertes Produkt vom Schmp. 63,5° auftritt.

Beim Kochen des als Zwischenprodukt erhaltenen Bromids des dimeren Formisobutyraldols mit Wasser stießen wir auf eine Verbindung vom Schmp. 189,5° aus der interessanten Körperklasse der Tetraldane. Über die Konstitution des Tetraldans des Acetaldols berichtet die Untersuchung von *E. Späth, R. Lorenz* und *E. Freund.*[4] Bei der Bildung des Tetraldans treten zwei Molekeln des Paraldols unter Abspaltung von zwei Molekeln Wasser so zusammen, daß die alkoholische Hydroxylgruppe der einen Paraldolmolekel jeweils mit der Acetalhydroxylgruppe der anderen reagiert. Formel VII, bei der alle O-Atome acetalartig gebunden sind, bringt dieses Aufbauprinzip zum Ausdruck.

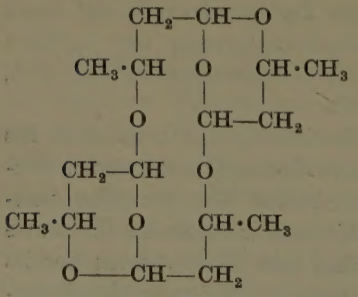
Wir haben nun einige Methoden zur Gewinnung des Tetraldans des dimeren Formisobutyraldols auf ihre Verwendbarkeit untersucht. Zunächst schlugen wir den beim Paraldol bewährten Weg der Blausäureeinwirkung ein. Wir ließen Formisobutyraldol mit wasserfreier Blausäure drei Wochen im Einschlußrohr bei 9° stehen und beobachteten bereits nach drei Tagen, nachdem sich schon vorher die Kristalle des Formisobutyraldols gelöst hatten, die Ausscheidung der gut ausgebildeten Tetraldankristalle des dimeren Formisobutyraldols. Die Ausbeute war

[3] Mh. Chem. 27, 947 (1906).
[4] Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 520 (1943).

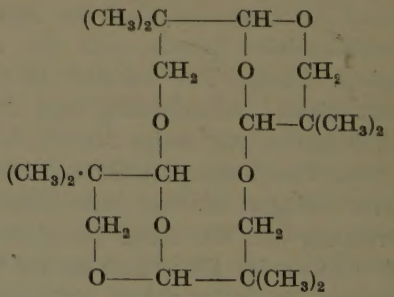
nur 16,3%, da neben öligen Produkten noch ein glasartiges Harz in größerer Menge zurückblieb. Dieses Harz ließ sich im Hochvakuum bis 250° erhitzen, ohne sich merklich zu zersetzen oder zu destillieren.

Die Reaktion des dimeren Formisobutyraldols mit HBr in Eisessig und Äther ergab 48% Tetraldan, während HCl-Gas die Ausbeute auf 60% steigerte.

Das Tetraldan des Formisobutyraldols stellte eine gut kristallisierende, bei 188,5 bis 189,5° schmelzende Verbindung vor und sublimierte bei 1 Torr und 125 bis 135° (Luftbad). Es gab nach der Gefriermethode in Benzol ein für 4 Mol. monomeres Formisobutyraldol weniger 2 Mol. Wasser berechnetes Molgewicht und die erwarteten CH-Werte. Die Abwesenheit von freien Carbonylgruppen bewies die Einwirkung von p-Nitrophenylhydrazin in ätherischer Lösung, bei der kein Hydrazon gebildet und die Ausgangssubstanz unverändert zurückerhalten wurde. Die Prüfung nach *Zerewitinoff* zeigte die Abwesenheit von aktivem Wasserstoff. Auch mit p-Nitrobenzoylchlorid erfolgte keine Reaktion, sondern es wurde die Ausgangssubstanz zurückgewonnen. Mit Methylalkohol, der 1% HCl enthielt, entstand das Dimethylacetal des monomeren Formisobutyraldols, allerdings nicht schon wie beim Tetraldan des Acetaldols bei Zimmertemperatur, sondern erst nach dem Erhitzen. Dieses Verhalten spricht für die besondere Stabilität der Verbindung, die wahrscheinlich durch die Substitution des einfachen Tetraldans durch Methylgruppen bedingt ist. Das Dimethylacetal des monomeren Formisobutyraldols ließ sich dann leicht mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin in das p-Nitrophenylhydrazon des Formisobutyraldols überführen. Das Tetraldan des Formisobutyraldols ist also jedenfalls analog dem Tetraldan des Acetaldols gebaut und enthält wie dieser Stoff alle Sauerstoffatome acetalartig gebunden (VIII).



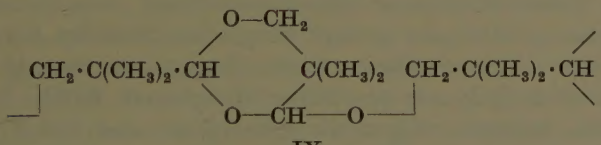
VII



VIII

Bei allen Darstellungsmethoden des Tetraldans des Formisobutyraldols wurde stets auch ein glasartiges Polymeres des Tetraldans erhalten. Ob dieses Produkt eine einheitliche Verbindung vorstellt, ließ sich nicht mit Sicherheit ermitteln. Jedenfalls lieferte es fast dieselben CH-Werte

wie das Tetraldan des Formisobutyraldols. Bei der Molekulargewichtsbestimmung in Benzol und Dioxan nach der Gefriermethode gab das Produkt ungefähr den vierfachen Wert des Molekulargewichtes des Tetraldans des Formisobutyraldols. Die Verbindung lieferte mit p-Nitrobenzoylchlorid ein gelbrotes Harz, das bei der Zersetzung mit alkoholischer Lauge 91% der für zwei OH-Gruppen berechneten Menge an p-Nitrobenzoesäure gab. Beim Kochen mit Methylalkohol, der 1% HCl-Gas enthielt, entstand das Dimethylacetal des Formisobutyraldols. Unter der Voraussetzung, daß das glasige Reaktionsprodukt im wesentlichen einheitlich ist, stellt es nach diesen Ergebnissen eine Verbindung vor, in der acht dimere Formisobutyraldolmolekeln aneinandergelagert sind. Die Bindung der einzelnen Moleküle des dimeren Formisobutyraldols kann man sich derart vorstellen, daß die Acetal-Hydroxylgruppe der ersten Molekel mit der alkoholischen Hydroxylgruppe einer zweiten unter Wasserabspaltung reagiert, während die Acetal-Hydroxylgruppe dieser zweiten Molekel nicht, wie beim Tetraldan, mit der alkoholischen Hydroxylgruppe der ersten Molekel reagiert, sondern mit dem alkoholischen Hydroxyl einer dritten Molekel Wasser abspaltet. Dieses Aufbauprinzip wird bis zum Verbrauch von acht Molekeln des dimeren Formisobutyraldols fortgesetzt. Wahrscheinlich handelt es sich bei dem glasigen Polymeren um eine offene Kette, bei der das erste und achte Molekül des dimeren Formisobutyraldols je eine freie Hydroxylgruppe enthalten, was aus dem p-Nitrobenzoylderivat zu schließen ist. Die Formel IX illustriert die von uns geäußerte Vorstellung.



IX

Ob bei der Umwandlung des dimeren Formisobutyraldols in tetraldanähnliche Verbindungen das einfache Tetraldan von der Formel $C_{20}H_{36}O_6$ oder das höher polymere von der wahrscheinlichen Formel $C_{80}H_{146}O_{25}$ gebildet wird, scheint von den Reaktionsbedingungen sehr abhängig zu sein.

Zur Herstellung des Tetraldans des Acetaldols bewährt sich nur die bisher angegebene Methode der Einwirkung von flüssiger Blausäure auf Paraldol oder Acetaldol. Bei der Umsetzung von Paraldol in ätherischer Lösung mit etwas HCl oder HBr erfolgt nur sehr geringe Bildung von Tetraldan, dagegen wird in der Hauptsache Crotonaldehyd gebildet. Es scheint auch, daß bei anderen Aldolen, die gleichfalls zur leichten Wasserabspaltung neigen, die analogen Erscheinungen auftreten werden. In diesen Fällen wird zur Bildung tetraldanähnlicher Stoffe die Einwirkung von flüssiger Blausäure auf die entsprechenden Aldole herangezogen

werden müssen. Beim dimeren Formisobutyraldol, bei dem infolge der Substitution durch Methylgruppen eine einfache Wasserabspaltung unmöglich ist, tritt aus diesem Grund leichte Bildung von tetraldanähnlichen Verbindungen ein.

## Experimenteller Teil.

### Darstellung eines Bromids aus dem dimeren Formisobutyraldol.

3,88 g dimeres Formisobutyraldol wurden mit 16 ccm absol. Äther versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluß bei 0° mit HBr-Gas gesättigt. Dabei ging das dimere Formisobutyraldol in Lösung und bald darauf fielen die weißen Kristalle eines Bromids aus. Das gegen Luftfeuchtigkeit geschützte Reaktionsgemisch wurde noch 1 Stunde bei 0° stehen gelassen, der Niederschlag abgesaugt, mit absol. Äther gewaschen und im Exsikkator über KOH getrocknet. Die Ausbeute an den weißen Bromidkristallen betrug 4,3 g. Eine Reinigung des Bromids ließ sich nur schwer durchführen, da sich die Verbindung bei der Hochvakuumdestillation anscheinend teilweise zersetzte, beim Umkristallisieren aus absol. Äther nur schwer in Lösung ging und selbst bei geringem Feuchtigkeitszutritt Zersetzung eintrat. Bei längerem Stehen des Bromids an der Luft trat unter HBr-Abspaltung die Bildung von dem später näher besprochenen Tetraldan des Formisobutyraldols in nahezu quantitativer Ausbeute ein. Bei dieser Umwandlung des Bromids scheint die Anwesenheit von Feuchtigkeit eine Rolle zu spielen, da beim Aufbewahren desselben im Vakuumexsikkator über festem KOH unter sonst gleichen Bedingungen nur eine ganz geringe Menge Tetraldan des Formisobutyraldols entsteht. Wir trockneten frisch dargestelltes Bromid $^1/_2$ Stunde bei 10 Torr und $^1/_2$ Stunde bei 1 Torr über festem KOH. Von der so vorbereiteten Substanz wogen wir 0,2821 g ab und ließen sie 8 Tage offen an der Luft stehen. Während dieser Zeit wurde HBr abgegeben und Wasser angezogen, das dann durch Trocknen im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz entfernt wurde. Das ursprüngliche Gewicht des Bromids hatte sich nach dem achttäg. Stehen auf 0,1593 g verringert (das sind 0,0085 g mehr, als es der theor. Ausbeute entsprechen würde, wenn sich das ganze Bromid in Tetraldan umgewandelt hätte). Qualitativ wurden nur mehr Spuren von Brom in der Substanz nachgewiesen. 0,1 g derselben lieferte bei der Sublimation im 1-Torr-Vak. bei 125 bis 135° (Luftbad) 0,0963 g Tetraldan des Formisobutyraldols. Die Brombestimmung nach *Carius* des aus Äther umgelösten Produktes legt die Anwesenheit einer Verbindung von der Bruttoformel $C_{10}H_{19}O_3Br \cdot HBr$ nahe. Für den Salzcharakter spricht auch die Schwerlöslichkeit in Äther und die leichte hydrolytische Spaltung.

$C_{10}H_{20}O_3Br_2$. Ber. Br 45,92. Gef. Br 45,96.

Reduktion des dimeren Formisobutyraldols zum Acetal V.

1 g dimeres Formisobutyraldol wurde mit 4 ccm absol. Äther versetzt, bei 0° mit HBr gesättigt und 1 Stunde bei dieser Temperatur stehen gelassen. Die ausgefallenen Bromidkristalle wurden dann samt der Lösung sogleich mit 50 ccm Eisessig versetzt, 20 g Zinkstaub in Portionen hinzugefügt und unter ständigem Rühren 40 ccm einer gesättigten Lösung von HBr in Eisessig in ziemlich raschem Tempo zutropfen gelassen. Die Reaktion wurde unter Kühlung ausgeführt. Nach $^1/_2$ Stunde war die ganze Menge HBr-Eisessig zugegeben, dann wurde noch kurz gerührt und sofort das saure Reaktionsgemisch langsam unter Eiskühlung in eine Lösung von 130 g KOH in 750 ccm Wasser eingegossen. Die alkalische Lösung wurde der Wasserdampfdestillation unterzogen, bei der weiße Kristalle im Destillat auftraten. Die übergegangene Flüssigkeit wurde mit wenig Äther ausgeschüttelt, der nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Rückstand sublimiert, wobei er bei 1 Torr und 55 bis 65° (Luftbad) in Form größerer Kristalle überging. Ausbeute 0,2 g (22% d. Th.), Schmelz- und Mischschmp. mit dem Acetal von der Formel V 66 bis 67°.

Darstellung des Tetraldans des Formisobutyraldols und eines Polymeren.

Diese Verbindungen wurden zunächst bei der Zersetzung des Dibromids, das vorstehend beschrieben wurde, erhalten: 0,56 g frisch dargestelltes Bromid, das höchstens Spuren vom Tetraldan des Formisobutyraldols enthielt, wurden $^1/_2$ Stunde bei 10 Torr und $^1/_2$ Stunde bei 1 Torr getrocknet, sogleich mit 30 ccm $H_2O$ versetzt und $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt. Dabei ging die Substanz zum größten Teil in Lösung, nur etwas Öl, das in der Kälte harzig wurde, blieb ungelöst. Das gesamte Reaktionsgemisch wurde ausgeäthert und der Ätherrückstand bei 1 Torr destilliert. Bei 125 bis 135° (Luftbad) sublimierten weiße Kristalle in einer Ausbeute von 0,0339 g (11,3% d. Th.). Sie schmolzen bei 189,5° und erwiesen sich als das Tetraldan des Formisobutyraldols. Bei höherer Temperatur, zwischen 160 und 250°, destillierten 0,0620 g eines farblosen Öles, während 0,0335 g (11,1% d. Th.) eines glasartig erstarrenden Produktes zurückblieben. Wenn man nach dem Kochen des Bromids in Wasser einen Teil der wäßrigen Lösung abdestillierte, so lieferte das Destillat beim Versetzen mit einer 1%igen salzsauren Lösung von p-Nitrophenylhydrazin einen Niederschlag, der bei 187,5° schmolz und durch den Mischschmelzpunkt mit dem p-Nitrophenylhydrazon des Formisobutyraldols identifiziert wurde.

Dieselbe Verbindung wurde durch Einwirkung flüssiger Blausäure auf Formisobutyraldol gebildet: In ein Bombenrohr wurden 2 g Form-

isobutyraldol und 4 ccm wasserfreie Blausäure eingefüllt, sodann wurde das Rohr zugeschmolzen und bei etwa 9° 21 Tage stehen gelassen. Schon am nächsten Tag waren die Formisobutyraldolkristalle gelöst, nach 3 Tagen schieden sich größere farblose Würfel aus. Nach dem Öffnen des Rohres wurde die Blausäure abdestilliert, wobei als Rückstand Kristalle und ein zähes Öl auftraten. Das gesamte Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen, einige Male mit 2%iger NaOH und dann mit Wasser ausgeschüttelt. Aus dem Ätherrückstand sublimierten, nach einem geringen öligen Vorlauf, bei 1 Torr und 125 bis 135° (Luftbad) die weißen Kristalle des Tetraldans des Formisobutyraldols mit einem farblosen Öl verunreinigt in einer Ausbeute von 0,593 g. Sie wurden durch Umlösen aus Äther-Petroläther von den öligen Beistoffen befreit und schmolzen sodann im Vakuumröhrchen bei 188,5 bis 189,5°. Ausbeute an der reinen Verbindung 0,297 g (16,3% d. Th.). Bis 250° destillierten noch 0,423 g farbloses Öl und als Rückstand blieben 0,402 g (21,8% d. Th.) einer Verbindung, die bis 250° nicht destillierte und beim Abkühlen zu einem harten Glas erstarrte. Es handelte sich hierbei um ein Polymeres des Tetraldans des Formisobutyraldols.

Ein weiterer Versuch zur Darstellung des Tetraldans des Formisobutyraldols erfolgte in ätherischer Lösung mit einer kleinen Menge HBr in Eisessig: 0,2 g Formisobutyraldol wurden mit 10 ccm Äther versetzt, 0,15 ccm einer gesättigten Lösung von HBr in Eisessig hinzugefügt und 10 Minuten unter Rückfluß gekocht. Der Äther trübte sich bei dieser Reaktion und schied Tropfen ab. Das Reaktionsgemisch wurde im Scheidetrichter mit 2%iger Kalilauge versetzt und ausgeschüttelt. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde bei 1 Torr destilliert. Bei 125 bis 135° (Luftbad) sublimierten 0,0875 g (48% d. Th.) Tetraldan, bis 250° kamen noch 0,0216 g Öl und wenig Kristalle und schließlich blieben 0,0380 g eines glasartig erstarrenden Produktes zurück (20,6% d. Th.). Wurden 0,2 g Formisobutyraldol mit nur 2 ccm Äther und 0,03 ccm HBr-Eisessig versetzt und genau so wie oben behandelt, so bekamen wir 0,0460 g (25,2% d. Th.) Tetraldan des Formisobutyraldols, 0,0357 g Öl und 0,0690 g (37,4% d. Th.) des glasartigen Rückstandes.

Die beste Ausbeute an dem Tetraldan des Formisobutyraldols erhielten wir auf dem folgenden Weg: 0,2 g Formisobutyraldol in 4 ccm Äther wurden bei 0° mit HCl-Gas gesättigt, dann wurde 2 Tage bei Zimmertemperatur im verschlossenen Gefäß stehen gelassen. Die ätherische Lösung wurde mit 2%iger KOH ausgeschüttelt und das Lösungsmittel verdampft. Der weiße Rückstand sublimierte bei 1 Torr und 125 bis 135° (Luftbad) in einer Ausbeute von 0,1095 g (60% d. Th.). Beim Steigern der Temperatur destillierten noch 0,0200 g Öl und zurück blieben 0,0180 g (9,8% d. Th.) glasige Substanz.

Das Tetraldan des Formisobutyraldols gab die folgenden Analysenwerte:

$C_{20}H_{36}O_6$. Ber. C 64,48, H 9,74. Gef. C 64,18, H 9,70.

*Mol.-Gew.-Bestimmung nach der Gefriermethode.* 0,2962 g, 0,2552 g Sbst. in 13,186 g, 13,186 g Benzol, $\Delta = 0{,}311°$, 0,266°.

Ber. Mol.-Gew. 372. Gef. Mol.-Gew. 368, 371.

*Prüfung auf OH-Gruppen.* 0,1555 g Tetraldan wurden im *Zerewitinoff*-Apparat in 10 ccm absol. Pyridin gelöst und 5 ccm $CH_3MgJ$-Reagens zugesetzt. Unter Berücksichtigung des Blindwertes wurden bei 20° und 744 Torr nur 0,7 ccm Methan entwickelt, während bei Anwesenheit von einer Hydroxylgruppe 10,26 ccm Methan zu erwarten waren.

0,3475 g Tetraldan des Formisobutyraldols wurden mit 7 ccm absol. Pyridin und 0,35 g reinem p-Nitrobenzoylchlorid versetzt und 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Zusatz von Äther, Ausschütteln mit 2%iger HCl und 2%iger $K_2CO_3$ und Abdampfen des Lösungsmittels blieb ein Rückstand, aus dem bei 1 Torr und 125 bis 135° (Luftbad) 0,2805 g (80,7%) des Ausgangsmaterials zurückgewonnen wurden. Etwas dunkelgefärbtes Harz blieb bei der Destillation zurück.

*Prüfung auf Carbonylgruppen.* 0,0610 g Tetraldan in Äther wurden mit einer ätherischen Lösung von 0,0675 g p-Nitrophenylhydrazin versetzt und 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde die ätherische Lösung mit 1%iger Salzsäure, hierauf mit 1%iger $K_2CO_3$-Lösung ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der kristallisierte Rückstand durch Sublimation gereinigt. Er bestand aus 0,0523 g (85,7%) unverändertem Tetraldan.

*Dimethylacetal des Formisobutyraldols.* 2 g Formisobutyraldol wurden mit 20 ccm einer 1%igen absol. methylalkoholischen Salzsäure versetzt und 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde mit frisch gefälltem, trockenem Silbercarbonat geschüttelt, filtriert und der Methylalkohol im Vakuum abgedampft. Aus dem erhaltenen Rückstand destillierte bei 13 Torr und 81° das Dimethylacetal als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, während ein dickeres Öl zurückblieb. Ausbeute: 1,92 g (73,34% d. Th.).

$C_7H_{16}O_3$. Ber. $CH_3O$ 41,88. Gef. $CH_3O$ 41,95.

*Dimethylacetal des Formisobutyraldols aus dem Tetraldan.* 0,247 g Tetraldan des Formisobutyraldols wurden in 10 ccm 1%iger absol. methylalkohol. HCl 40 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, doch blieb hierbei die Verbindung unverändert. Daher wurde das Gemisch 4 Stunden am siedenden Wasserbad erhitzt und nach mehrstündigem Stehen bei 15° wie beim Dimethylacetal des Formisobutyraldols aufgearbeitet. Bei 10 Torr und 75 bis 80° (Luftbad) destillierte das Dimethylacetal aus dem Kugelrohr in einer Ausbeute von 0,240 g (67,60% d. Th.).

$C_7H_{16}O_3$. Ber. $CH_3O$ 41,88. Gef. $CH_3O$ 42,00.

0,0565 g des Dimethylacetals aus dem Tetraldan des Formisobutyraldols wurden mit einer Lösung von 0,05 g p-Nitrophenylhydrazin in 10 ccm 1%iger HCl versetzt. Nach kurzer Zeit fiel der gelbe Niederschlag des p-Nitrophenylhydrazons des Formisobutyraldols aus. Die Kristalle schmolzen bei 186,5°, der Mischschmp. war 187,5°.

Das glasartige Polymere des Tetraldans, das bei der Einwirkung von Blausäure auf das dimere Formisobutyraldol gebildet worden war, gab folgende Analysenergebnisse:

$C_{80}H_{146}O_{25}$. Ber. C 63,71, H 9,76. Gef. C 64,18, H 9,58.

*Mol.-Gew.-Bestimmung nach der Gefriermethode.* 1,0912 g, 0,9025 g Sbst. in 20,684, 20,684 g reinstem Dioxan. $\Delta = 0{,}165°$, $0{,}136°$. Ber. Mol.-Gew. 1508. Gef. Mol.-Gew. 1503, 1508.

*Prüfung auf die Anwesenheit von OH-Gruppen.* Aus 0,7670 g des glasigen Polymeren, 5 ccm Pyridin und 0,3 g p-Nitrobenzoylchlorid wurde, wie üblich, das p-Nitrobenzoylderivat hergestellt. Es erwies sich als ein gelbrotes Harz. Es wurde mit Petroläther versetzt auf Eis gestellt, um eventuell vorhandenes p-Nitrobenzoesäureanhydrid zu entfernen, dann bei 1 Torr auf 100 bis 110° (Luftbad) erhitzt, wobei etwas Substanz überdestillierte. Von dem zurückbleibenden reinen p-Nitrobenzoylderivat wurden 0,3096 g abgewogen und mit alkohol. KOH (0,1 g KOH in 10 ccm Äthylalkohol) 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, der Alkohol im Vak. abgedampft und das alkalische Gemisch mit Äther ausgeschüttelt. Die wässerige alkalische Lösung wurde nun mit Salzsäure angesäuert und wieder mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdampfen des Äthers blieb eine gelbe kristallisierte Substanz zurück. Sie sublimierte bei 1 Torr und 150 bis 170° (Luftbad) in einer Ausbeute von 0,0520 g (90,82% d. Th.) und erwies sich durch den Schmelz- und Mischschmp. bei 237 bis 238° als p-Nitrobenzoesäure.

*Dimethylacetal des Formisobutyraldols aus dem Polymeren des Tetraldans.* 0,364 g des glasartigen Produktes wurden wie beim Tetraldan des Formisobutyraldols mit 1%iger absol. methylalkohol. HCl behandelt. Auch hier konnte nach 20stündigem Stehenlassen bei 15° keine Veränderung festgestellt werden. Indes wurde durch 6stündiges Kochen das Dimethylacetal in der gleichen Weise erhalten wie beim Tetraldan des Formisobutyraldols. Ausbeute: 0,355 g (70,51% d. Th.).

$C_7H_{16}O_3$. Ber. $CH_3O$ 41,88. Gef. $CH_3O$ 41,59.

0,05 g des so gewonnenen Dimethylacetals wurden mit 0,05 g p-Nitrophenylhydrazin in 10 ccm 1%iger wäßriger Salzsäure versetzt. Die ausfallenden gelben Kristalle wurden durch den Mischschmp. mit dem p-Nitrophenylhydrazon des Formisobutyraldols identifiziert.

# Über die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Eisensalze.

Von

**E. Abel**, k. M. d. österr. Akad. d. Wiss., London.

*(Eingelangt am 3. Mai 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1948.)*

In einer Wasserstoffsuperoxyd und Eisensalz enthaltenden (sauern) Lösung geht nachgewiesenerweise vor sich:

1. in Gegenwart von Ferroion dessen Oxydation zu Ferriion[1] gemäß der Bruttoreaktion

$$H_2O_2 + 2\,Fe^{++} + 2\,H^+ \rightarrow 2\,Fe^{+++} + 2\,H_2O \qquad (1)$$

mit der Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d_1(H_2O_2)}{dt} = k_1\,[H_2O_2]\,[Fe^{++}],^2$$

$$k_1 = 4{,}0 \cdot 10^3\ [(\text{mol/l})^{-1}\,\text{min}^{-1};\ 25°\ \text{C}],^3$$

und daher offenbar gemäß den Teilreaktionen[4]

$$k_1;\quad H_2O_2 + Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + OH^- + OH \qquad (1a)$$

$$k_{1b};\quad OH + Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + OH^-; \qquad (1b)$$

---

[1] Ein Beweis für die Oxydation zu höheren Oxydationsstufen scheint nicht vorzuliegen; s. insbesondere *F. Haber* und *J. Weiß*, Proc. Roy. Soc., London, **A 147**, 332 (1934).

[2] Rund geklammerte Symbole bedeuten die analytischen, eckig geklammerte die tatsächlichen Konzentrationen (Mole/l).

[3] *J. H. Baxendale, M. G. Evans* und *J. K. Kilham*, Trans. Faraday Soc. **42**, 668 (1946). — $k_1 = 3{,}6 \cdot 10^3$ (25° C.) (*J. H. Baxendale, M. G. Evans* und *G. S. Park*, ibid. **42**, 155 (1946)); $1{,}7 \cdot 10^3$ (25° C.) (*F. Haber* und *J. Weiß*, l. c.).

[4] *F. Haber* und *J. Weiß*, Naturwiss. **20**, 948 (1932); Proc. Roy. Soc., London, A l. c. — Von der dieser letzteren Arbeit zugrunde liegenden bedeutungsvollen Theorie, „that the hydrogen peroxide molecule is never simultaneously attacked by two monovalent reagents, or by a bivalent reagent, whether the material is oxidised to oxygen or reduced to water" macht die vorliegende kritische Untersuchung vollen Gebrauch. — S. auch *J. Weiß*, Trans. Faraday Soc. **31**, 668 (1935); ferner *A. Simon, W. Haufe, Th. Reetz* und *R. Preißler*, Z. anorg. Chem. **230**, 129 (1936).

2. in Gegenwart von Ferriion Entwicklung von Sauerstoff[5] gemäß der Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d_2(H_2O_2)}{dt} = \frac{d(O_2)}{dt} = k_2 \frac{[H_2O_2][Fe^{+++}]}{[H^+]},$$

$$k_2 = 6{,}0 \cdot 10^{-3}\,(\text{min}^{-1};\ 25°\ \text{C}),^{6,7}$$

und daher offenbar gemäß der Bruttoreaktion

$$H_2O_2 + 2\,Fe^{+++} \rightarrow 2\,Fe^{++} + 2\,H^+ + O_2{}^{8} \qquad (2)$$

mit den Teilreaktionen[4]

$$H_2O_2 \rightleftarrows HO_2^- + H^+$$

$$k_2';\quad HO_2^- + Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++} + HO_2 \qquad (2a)$$

---

[5] Der Ausdruck „Katalyse" ist an dieser Stelle besser zu vermeiden; s. weiter unten.

[6] $k_2$ = (im Mittel) $3{,}4 \cdot 10^{-2}$ (40° C.), Temperaturkoeffizient per 10° 3,25 [*J. von Bertalan*, Z. physik. Chem. **95**, 328 (1920)]; $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ (30° C.) [*Van L. Bohnson* und *A. C. Robertson*, J. Amer. chem. Soc. **45**, 249 (1923)*]; $7 \cdot 10^{-3}$ (25° C. [?]) [*E. J. Spitalsky* und *N. N. Petin*, Z. physik. Chem. **113**, 161 (1924)]; $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ (20° C.) (*F. Haber* und *J. Weiß*, l. c.). Chlorionen scheinen beschleunigend zu wirken; [*J. Ducleaux*, Bull. Soc. chim. France (4) **31**, 961 (1922); *Van L. Bohnson*, J. physic. Chem. **25**, 19 (1921)]. Die Zahlenangaben sind, mit Ausnahme der mit * bezeichneten Literaturstelle, die Hälfte der von den Autoren angegebenen Werte; s. Anm. 15.

Über das System Wasserstoffsuperoxyd und Eisensalze s. ferner: *W. Manchot* und *Wilhelms*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 2479 (1901); *C. C. Benson*, J. physic. Chem. **7**, 1, 356 (1903); *C. S. Mummery*, J. Soc. chem. Ind. **32**, 889 (1913); *A. K. Goard* und *E. K. Rideal*, Proc. Roy. Soc. London, A **105**, 135 (1924); *A. v. Kiß* und *E. Lederer*, Z. physik, Chem. **129**, 186 (1927); Recueil Trav. chim. Pays-Bas **46**, 153 (1927); *H. Wieland* und *W. Franke*, Liebigs Ann. Chem. **457**, 1 (1927); *A. Simon* und *K. Kötschau*, Z. anorg. Chem. **164**, 101 (1927); **168**, 129 (1927); *W. Manchot* und *G. Lehmann*, Liebigs Ann. Chem. **460**, 179 (1928); *E. I. Spitalsky*, *N. N. Petin* und *B. A. Konowalowa*, J. russ. physik.-chem. Ges. **60**, 1237 (1928); *E. I. Spitalsky*, *N. N. Petin* und *E. I. Burova*, ibid. **60**, 1271, 1317 (1928); *D. R. Hale*, J. physic. Chem. **33**, 1633 (1929); *E. I. Spitalsky* und *B. A. Konowalowa*, J. russ. physik.-chem. Ges. **62**, 1033 (1930); *A. Simon* und *Th. Reetz*, Z. anorg. Chem. **194**, 89 (1930); Liebigs Ann. Chem. **485**, 73 (1931); *R. J. Kepfer* und *J. H. Walton*, J. physic. Chem. **35**, 557 (1931); *I. S. Teletow* und *E. A. Alexejewa*, Ukrain. chem. J. **6**, 61 (1931); *I. S. Teletow* und *W. M. Ssimonowa*, ibid. **6**, 75 (1931); *W. Limanowski*, Roszniki Chem. **12**, 788 (1932); *A. Bach*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1788 (1932); *R. Kuhn* und *A. Wassermann*, Liebigs Ann. Chem. **503**, 203 (1933); *W. Manchot* und *W. Pflaum*, Z. angew. Chem. **211**, 1 (1933); *E. Novikova*, Z. anorg. Chem. **225**, 333 (1935); *C. A. Bogdanov* und *N. N. Petin*, J. gen. Chem. (U. S. S. R.) **12**, 369 (1942).

[7] Die Angaben von *R. Kuhn* und *A. Wassermann* (l. c.) sind einer rechnerischen Auswertung nicht zugänglich; die von ihnen beobachteten Geschwindigkeiten der Sauerstoffentwicklung lassen auch in jenen Pufferlösungen, die frei von absichtlich zugesetzten Komplexbildnern waren, auf starke Komplexbildung schließen; s. Anm. 31.

$$k_{2b};\ HO_2 + Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++} + H^+ + O_2 \qquad (2b)$$

$$k_2 = k_2' K_{H_2O_2};\ K_{H_2O_2} = \frac{[HO_2^-][H^+]}{[H_2O_2]} = 2{,}4 \cdot 10^{-12}\ ^{9,4};$$

$$k_2' = 2{,}5 \cdot 10^9\ [(\text{mol/l})^{-1}\ \text{min}^{-1};\ 25°\ \text{C}].$$

Gemäß dem Bestande dieser beiden Reaktionen (1) und (2) muß in $H_2O_2$-Lösungen „Eisenion" prinzipiell in *beiden* Oxydationsstufen, als Ferro- und als Ferriion, wenn auch in sehr verschiedenen Konzentrationen, zugegen sein. Man erkennt vom analytischen Standpunkt, daß Katalyse (Index $K$) eintreten wird, wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten von (1) und (2) solche sind, daß die Konzentrationsänderung von $Fe^{++}$, $Fe^{+++}$ und $H^+$ nach (1) eben aufgehoben wird durch die Konzentrationsänderung von $Fe^{++}$, $Fe^{+++}$ und $H^+$ nach (2), wenn also

$$-\frac{d_1(H_2O_2)}{dt} = -\frac{d_2(H_2O_2)}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d(H_2O_2)}{dt} = \frac{d(O_2)}{dt},$$

d. i. vom kinetischen Standpunkt, wenn die Teilgeschwindigkeiten (1a) und (2a) gleich geworden sind,[10] also wenn

$$k_1[H_2O_2][Fe^{++}] = k_2\frac{[H_2O_2][Fe^{+++}]}{[H^+]}.$$

oder wenn

$$\left(\frac{[Fe^{++}][H^+]}{[Fe^{+++}]}\right)_K = \frac{k_2}{k_1} = \varkappa = \frac{6{,}0 \cdot 10^{-3}}{4{,}0 \cdot 10^3} = 1{,}5 \cdot 10^{-6}\ (25°\ \text{C}).$$

Dann resultiert die Bruttoreaktion

$$k_3;\ 2\,H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2 \qquad (3)$$

$$-\frac{d(H_2O_2)}{dt} = 2\frac{d(O_2)}{dt} = k_3[H_2O_2];$$

$$k_3 = 8 \cdot 10^3[Fe^{++}]_K = 1{,}2 \cdot 10^{-2}\left(\frac{[Fe^{+++}]}{[H^+]}\right)_K (\text{min}^{-1};\ 25°\ \text{C}).$$

Der Zahlenwert des Verhältnisses der Geschwindigkeitskoeffizienten $k_2$ und $k_1$ ($\sim 10^{-6}$) ist verantwortlich für die Täuschung, daß — innerhalb eines weiten $H^+$-Ionenbereiches — Ferriion *jeder* Konzentration Wasser-

---

[8] $\frac{d(O_2)}{dt} = -\frac{d_2(H_2O_2)}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d_2(Fe^{+++})}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d_2(Fe^{++})}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d_2(H^+)}{dt}$.

[9] *R. A. Joyner*, Z. anorg. Chem. 77, 103 (1912).

[10] Ob im Falle der reinen Katalyse auch die Reaktionslinien (1b) und (2b) beschritten werden, läßt sich wohl kaum entscheiden; sollte dies nicht der Fall sein, so würde sich die katalytische Zersetzung von $H_2O_2$ wie folgt zergliedern:

$$\begin{array}{lll} H_2O_2 + Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++} + H^+ + HO_2 & & (2a) \\ H_2O_2 + Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + OH^- + OH & & (1a) \\ OH + HO_2 \rightarrow OH^- + H^+ + O_2 & & \\ 2\,(H^+ + OH^- \rightarrow H_2O) & & \\ \hline 2\,H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2. & & \end{array}$$

stoffsuperoxyd *unmittelbar* zu katalysieren scheint, indem sich die Zeitdauer und die Weglänge (Konzentrationsveränderung) der Einstellung in den reinen Katalysefall der Beobachtung und Bestimmung entzieht; ist doch, ausgehend von Ferrisalz, selbst noch bei einer $H^+$-Ionenkonzentration $\sim 10^{-4}$ erst rund 1% der Ferristufe zur Ferrostufe reduziert, bevor reine Katalyse einsetzt. Die gleiche Täuschung liegt der wiederholt geäußerten Behauptung zugrunde, daß „the catalytic effect of ferrous salts is due solely to the fact that they are oxidised first to ferric salts".[11]

Sind $a$, $b$, $c$ und $h$ die Anfangskonzentrationen von $H_2O_2$, von Ferro-, Ferrisalz und Säure (Mole/l) und $\alpha$, $\beta$ und $\gamma$[12] die (während der Reaktion als konstant angenommenen) Koeffizienten, die die Salz- und Säurekonzentrationen in die der betreffenden Ionen überführen, sind ferner zur Zeit $t$ (Min.) $x_1$ und $x_2$ die Ausmaße des $H_2O_2$-Verbrauches (Mol/l) nach den Reaktionen (1) und (2), also $2(x_1 - x_2)$ $(= \xi)$ die dieser Zeit zugeordneten tatsächlichen Änderungen der Ferri- bzw. Ferrosalz- und Säurekonzentration (gemessen in Molen $Fe^{++}$ und $Fe^{+++}$ pro l), dann ergibt sich $\xi_K$, das Ausmaß der sich abspielenden Bruttoreaktionen bis zum Eintritt reiner $H_2O_2$-Katalyse (gemessen in den letztgenannten Einheiten), aus der Beziehung

$$k_1 \alpha (b - \xi_K) = \frac{k_2 \beta (c + \xi_K)}{\gamma (h - \xi_K)},$$

daher, wie dies auch im folgenden angenommen sei, bei praktischer Konstanz von $\gamma h$ $(= [H^+])$,

$$\xi_K = \frac{b - \bar{\varkappa} c}{1 + \bar{\varkappa}}; \quad \bar{\varkappa} = \frac{\beta}{\alpha} \frac{\varkappa}{[H^+]} = \frac{\beta}{\alpha} \frac{1{,}5 \cdot 10^{-6}}{[H^+]}; \ (25^\circ\,C).$$

Das Aufteilungsverhältnis zwischen Ferro- und Ferrisalz im Katalysefall $(K)$ ist

$$\left(\frac{(Fe^{++})}{(Fe^{+++})}\right)_K = \frac{b - \xi_K}{c + \xi_K} = \bar{\varkappa}.$$

Die Geschwindigkeit der Katalyse, ausgedrückt durch die Gesamtkonzentration $f$ an Eisensalz, ergibt sich, da

$$(Fe^{+++})_K = c + \xi_K = \frac{b + c}{1 + \bar{\varkappa}} = \frac{f}{1 + \bar{\varkappa}},$$

---

[11] *Van L. Bohnson* und *A. C. Robertson*, l. c.

[12] Bei Pufferung der $H^+$-Ionen ist $\gamma$ natürlich eine Funktion der (gleichfalls als konstant angenommenen) Konzentration des puffernden Salzes.

zu

$$\left(-\frac{d(H_2O_2)}{dt}\right)_K = 1{,}2\cdot 10^{-2}\,\beta f\,\frac{[H_2O_2]}{(1+\varkappa)\,[H^+]} \doteq \text{[13a]}$$

$$\doteq 1{,}2\cdot 10^{-2}\,\beta f\,\frac{[H_2O_2]}{[H^+]+\varkappa}\ (\text{min}^{-1};\ 25^\circ\,\text{C}),$$

also nur so lange verkehrt proportional der $H^+$-Konzentration als $[H^+] \gg 1{,}5\cdot 10^{-6}$.

Man erkennt, daß die Geschwindigkeit des katalytischen Zerfalles von $H_2O_2$ unabhängig ist von der Aufteilung des Eisensalzes in seine beiden Oxydationsstufen, wie dies auch experimentell gefunden wurde.[13b] In irgend sauren Lösungen, bis hinab etwa zu $[H^+] = 10^{-4}$ oder selbst $10^{-5}$,[14] liegt, wie bereits erwähnt, das sich solcherart automatisch einstellende „quasi-stationäre Ferro-Ferri-Gleichgewicht" ganz zugunsten des Ferrisalzes.[15, 16] Vom analytischen Standpunkt liegt gewissermaßen

---

[13a] Annahme: $\alpha \sim \beta$.

[13b] *J. von Bertalan*, l. c.

[14] Von durch Hydrolyse hervorgerufenen Komplikationen sei abgesehen; s. weiter unten.

[15] In weitestem Umfange entzieht sich daher die Stöchiometrie nach (2), $\frac{|\Delta(H_2O_2)|}{\Delta(O_2)} = 1$, der experimentellen Bestimmung; in den Meßbereich tritt praktisch allein jene nach (3), $\frac{|\Delta(H_2O_2)|}{\Delta(O_2)} = 2$; die Literatur liefert mithin nur $k_3$, und daher ist $k_2$ zu dem halben Betrage von $k_3$ anzusetzen, sofern dieser Geschwindigkeitskoeffizient wie oben definiert ist. Dies ist in den in Anm. 6 zitierten Arbeiten der Fall, mit Ausnahme der mit * bezeichneten Literaturstelle.

[16] Gegenüber diesem „*quasi-stationären* Gleichgewicht" zwischen Ferro- und Ferriion in Gegenwart von $H_2O_2$:

$$\frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]} = \frac{1{,}5\cdot 10^{-6}}{[H^+]}\ (25^\circ\,\text{C})$$

ist das *thermodynamische* Gleichgewicht zwischen diesen beiden Oxydationsstufen des Eisens in Gegenwart von $H_2O_2$:

$$\frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]} = \frac{1{,}2\cdot 10^{-17}}{[H^+]\,[H_2O_2]^{1/2}}\ (25^\circ\,\text{C}),$$

[*G. N. Lewis* und *M. Randall*, Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen, übersetzt von *O. Redlich*, Verlag: J. Springer, 1927; *M. Randall* und *M. J. Frendsen*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 40 (1932); *W. C. Bray* und *A. V. Hershey*, ibid. **56**, 1889 (1934); *W. C. Schumb*, *M. C. Sherill* und *S. B. Sveetser*, ibid. **59**, 2360 (1937)]. — In Hinblick auf die Lage dieses stationären Gleichgewichtes fallen empfindliche Reaktionen zum Nachweis der Eisenoxydulstufe positiv aus (*W. Manchot* und *G. Lehmann*, l. c.). Wird dieses „Gleichgewicht" durch Zusätze gestört, die das $Fe^{++}$-Ion unter Komplexbildung wegfangen (*R. Kuhn* und *A. Wassermann*, l. c.), so verschiebt sich dieses zugunsten der Ferrostufe; der entgegengesetzte Fall tritt ein, wenn die Ferriionen einer Komplexbildung anheimfallen.

der nicht uninteressante Fall vor, daß eine unter Umständen faßbare Reaktion, (2), in weitem Umfange so gut wie völlig durch eine andere Reaktion, (1), überdeckt wird, stöchiometrisch also gar nicht in Erscheinung tritt. Vom reaktionskinetischen Standpunkt aus ist zu sagen, daß hier entgegen der weitaus überwiegenden Sachlage ein sich bildender Zwischenstoff — $Fe^{++}$ — wohl schnell, aber nicht schnell genug weiter reagiert, um unabhängig von den Konzentrationsverhältnissen der ihn schaffenden Reaktion — (2a) — seinen stationären Zustand praktisch sofort zu erreichen; diese im allgemeinen unmeßbar kurze Zeitdauer wird hier — unter Umständen meßbar — in die Länge gezogen. Dies beleuchtet, scheint mit, viele der die „Ferriionenkatalyse" des Wasserstoffsuperoxyds betreffenden Beobachtungen und Diskussionen, rechtfertigt gewissermaßen auch diese Bezeichnung der Katalyse, während sie mit gleichem Rechte auch „Ferroionenkatalyse"[17] genannt werden könnte, am richtigsten aber wohl als „*Ferro-Ferriionen-Katalyse*" zu bezeichnen ist.[18]

Was den zeitlichen Verlauf bis zur Einstellung der Katalyse betrifft, so ergibt sich dieser — wieder bei konstanter $H^+$-Konzentration — aus der Differentialgleichung

$$\frac{d\xi}{dt} = 2\,k_1\,\alpha\,(a - x_1 - x_2)\,[(b - \xi) - \bar{\varkappa}\,(c + \xi)],$$

wobei sich der Zusammenhang zwischen $x_1$ und $x_2$ aus der Integration der Differentialgleichung für $\frac{d\,x_1}{d\,x_2}$ herleitet und sich zu

$$\bar{\varkappa}\,(c + \xi_K)\ln\frac{\xi_K}{\xi_K - 2\,x_1 + 2\,x_2} - 2\,(\bar{\varkappa}\,x_1 + x_2) = 0$$

ergibt. Diese recht komplizierten Verhältnisse vereinfachen sich erheblich, wenn Wasserstoffsuperoxyd in hinreichendem Überschuß zugegen ist, also $(H_2O_2)$ als konstant angenommen werden kann $(a \gg x_1 + x_2)$; dann ist

$$\frac{d\,\xi}{dt} = 2\,k_1\,a\,\alpha\,[(b - \bar{\varkappa}\,c) - (1 + \bar{\varkappa})\,\xi] = 2\,k_1(1 + \varkappa)\,a\,\alpha\,(\xi_K - \xi),$$

---

[17] Nicht aber im Sinne von *A. Simon, W. Haufe, Th. Reetz* und *R. Preißler* (l. c.), die der Auffassung sind, „daß auch die Ferrikatalyse auf durch Reduktion gebildetem, ionisiertem $Fe^{++}$ beruht" und daß „nach Entladung von $Fe^{+++}$ durch $HO_2^-$" „eine Kettenreaktion im *Haber-Weiß*schen Sinne den Umsatz fortsetzt".

[18] Analog der in vieler Hinsicht ähnlichen Jod-Jodionen-Katalyse von $H_2O_2$, die gleichfalls durch Gegenschaltung zweier unabhängiger Reaktionen zustande kommt, allerdings in komplizierterer Weise infolge Auftretens einer dritten Oxydationsstufe [*E. Abel*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **14**, 584 (1908); Z. physik. Chem. **96**, 1 (1920); **136**, 161 (1928); S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **129**, 401 (1920)].

also

$$t = \frac{1}{2\,k_1\,(1+\bar{\varkappa})\,a\,\alpha}\,\ln\frac{\xi_K}{\xi_K - \xi};$$

die Zeit $t_{K,p}$ bis zur $100\,p$%igen Annäherung $-\xi = p\,\xi_K$ — an den reinen Katalysefall, der sich theoretisch natürlich erst in unendlich langer Zeit einstellt, ist mithin

$$t_{K,p} = \frac{2{,}3}{2\,k_1\,(1+\bar{\varkappa})\,a\,\alpha}\log\frac{1}{1-p}\,\text{Min} \overset{19}{=} \frac{0{,}017}{a}\log\frac{1}{1-p}\,\text{Sec.}$$

Ist z. B. $a = 1$ (und $\alpha \sim 1$), so sind 99% der zur reinen Katalyse führenden Einstellungsreaktion in 0,034 Sekunden abgelaufen, so daß diesfalls praktisch momentan praktisch reine Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds vorliegt, gleichgültig von welchen Konzentrationen und von welcher Aufteilung der Eisensalze ausgegangen wird.[20]

Um eine Orientierung für das Gebiet zu erlangen, in welchem die Eisensalze bereits zu einem mehr oder minder weitgehenden Grade hydrolysiert sind, mag es zweckmäßig sein, das jenseits des Neutralitätspunktes gelegene Gebiet zu betrachten, das dem der beginnenden Heterogenität (Hydrolyse) benachbart ist. Hierbei sei vorausgesetzt, daß alle obwaltenden Reaktionsgeschwindigkeiten sehr viel größer sind als die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes mit $OH^-$-Ionen, wie sie den Löslichkeitsprodukten[21a] ($Fe(OH)_2$: $4{,}8 \cdot 10^{-16}$; $Fe(OH)_3$: $3{,}8 \cdot 10^{-38}$; 25° C) entspräche, die Störung dieses Gleichgewichtes also im Ausmaß und während der Zeitdauer der vor sich gehenden Reaktionen bestehen bleibt. Dies dürften in der Tat die Verhältnisse sein, die in (schwach) alkalischer Lösung im großen und ganzen zutreffen. Da $Fe(OH)_3$ außerordentlich viel unlöslicher ist als $Fe(OH)_2$, kann in der Formel für $\xi_K\,\bar{\varkappa}c$ neben $b\left(= \frac{4{,}8 \cdot 10^{-16}}{[OH^-]^2} \doteq f\right)$, der ursprünglichen Sättigungskonzentration an Ferroionen, vernachlässigt werden. Dann ist:[21b]

$100\,\frac{\xi_K}{b}$, das Ausmaß (in Prozenten von $b$) der Reaktion (1) bis zum Eintritt reiner Ferro-Ferriionen-Katalyse ($K$),

$$100\,\frac{\xi_K}{b} = \frac{100}{1 + \varkappa \cdot 10^{14}\,[OH^-]} = \frac{100}{1 + 1{,}5 \cdot 10^{8}\,[OH^-]},$$

$t_{K,p}$ ($p = 0{,}99$), die Zeitdauer bis zum Eintritt dieser Katalyse, wenn als „Eintritt" die Erreichung eines Abstandes von nur 1% vom $K$-Fall angesehen wird,

---

[19] Annahme: $\bar{\varkappa} \ll 1$; $[H^+] \gg 10^{-6}$; $\alpha \sim 1$.

[20] Ähnliches gilt in weitem Umfange des vorliegenden Versuchsmaterials. — Bemerkt sei, daß zwar nicht $\xi_K$, wohl aber $t_{K,p}$ von der $H_2O_2$-Konzentration abhängt; mit fortgesetzter Sauerstoffentwicklung („Katalyse") verlangsamt sich also die Annäherung an den reinen Katalysefall.

[21a] *Landolt-Börnstein*, physik.-chem. Tabellen, 3. Erg.-Bd., 3. Teil, S. 2135.

[21b] Annahme: $\alpha \sim \beta \sim 1$.

$$t_{K,\,0{,}99} = \frac{0{,}034}{a\,(1 + 1{,}5 \cdot 10^{8}\,[OH^-])}\ \text{Sec.},$$

$k_3$, die Geschwindigkeitskonstante der $H_2O_2$-Katalyse,

$$k_3 = 1{,}2 \cdot 10^{-2}\ \frac{f}{[H^+] + \varkappa} = \frac{5{,}8 \cdot 10^{-4}}{[OH^-]\,(1 + 1{,}5 \cdot 10^{8}\,[OH^-])}\ (\text{min}^{-1};\ 25°\,\text{C})$$

und $\tau_{1\%\,H_2O_2}$, die Zeitdauer der katalytischen Zersetzung von $H_2O_2$ im Ausmaß von 1%,

$$\tau_{1\%\,H_2O_2} = \frac{60 \cdot 2{,}3}{k_3}\ \log\frac{100}{99} = \frac{0{,}60}{k_3}\ \text{Sec.}$$

Die nachstehende Tabelle gibt diese Werte für eine Reihe von $OH^-$-Konzentrationen. Neutralität ist lediglich mit aufgenommen, um das der Neutralität angrenzende, schwach alkalische Nachbargebiet einigermaßen zu charakterisieren, obwohl quantitative Ausfällung der Eisensalze hier natürlich nicht in Betracht kommt.

Tabelle 1.

| $[OH^-]$ | $100\,\frac{t_K}{b}$ (%) | $t_{K,\,0{,}99}$ $a = 1{,}0$ Sekunden | $k_3$ ($\text{min}^{-1}$) | $\tau_{1\%\,H_2O_2}$ |
|---|---|---|---|---|
| $(10^{-7})$ | (7) | $(2{,}1 \cdot 10^{-3})$ | (360) | Sek. $(1{,}7 \cdot 10^{-3})$ |
| $10^{-6}$ | 0,66 | $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ | 3,8 | 0,16 |
| $10^{-5}$ | 0,07 | $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ | $3{,}9 \cdot 10^{-2}$ | 16 |
| $10^{-4}$ | 0,007 | $2{,}3 \cdot 10^{-6}$ | $3{,}9 \cdot 10^{-4}$ | Min. 27 |

Man erkennt, wie sehr erschwert, fast könnte man sagen, wie nahezu aussichtslos im Gebiete der Hydrolyse, in „neutralen" oder schwach alkalischen Lösungen der Einblick in die Eisensalzkatalyse von Wasserstoffsuperoxyd sein dürfte.

Im Gegensatz zu der hier dargelegten Ferro-Ferriionen-Katalyse *unterscheiden Haber* und *Weiß*[4] zwischen Ferroionenkatalyse einerseits und Ferriionenkatalyse anderseits. Für die Ferroionenkatalyse machen die genannten Autoren die — ihrer Ansicht nach — die Reaktion (1) begleitende, im Anschluß an deren Teilreaktion (1a) und parallel zu deren Teilreaktion (1b) verlaufende Reaktionenfolge:[22]

$$\begin{aligned} OH + H_2O_2 &\rightarrow H_2O + HO_2 \qquad (\alpha)\\ HO_2 + H_2O_2 &\rightarrow H_2O + O_2 + OH \qquad (\beta)\\ \hline 2\,H_2O_2 &\rightarrow 2\,H_2O + O_2 \end{aligned}$$

verantwortlich, eine Katalyse, die einer Kinetik folgt, die von der der Ferro-Ferriionenkatalyse völlig verschieden ist. Die Freihaltung der letzteren von obiger $(\alpha)$ $(\beta)$-Kettenkatalyse ist, scheint mir, eine der

Voraussetzungen für die Aufrechthaltung des Kettenmechanismus. Die Autoren sehen diese Ermöglichung in dem Dazwischentreten der Reaktion

$$Fe^{+++} + HO_2 \rightarrow Fe^{++} + H^+ + O_2, \qquad (2b)$$

die mit Reaktion ($\beta$) konkurriert, so daß „when the speed of this reaction (2b) is greater than that of reaction ($\beta$) the chain reaction simply changes over to a reaction of radicals not involving chains".

Indessen, ein derartiger Ersatz bricht wohl die zu obiger Ferroionkatalyse führende Kette ab, führt auch seinerseits, wie das nachfolgende Gleichungsschema

$$\begin{array}{lll} Fe^{++} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+++} + OH^- + OH & & (1a) \\ OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2 & & (\alpha) \\ HO_2 + Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++} + H^+ + O_2 & & (2b) \\ \hline 2\,H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2 & & \end{array}$$

zeigt, zu katalytischer $H_2O_2$-Zersetzung, keineswegs aber zu einer solchen, die der Kinetik der Ferriionenkatalyse entspricht; ihr Zeitgesetz wäre vielmehr

$$\frac{d(O_2)}{dt} = k_1 k_2 \frac{[H_2O_2]^2\,[Fe^{++}]}{k_2 \dfrac{k_{2b}\,[H_2O_2]\,[Fe^{+++}]}{k_\beta\,[H_2O_2] + k_{2b}\,[Fe^{+++}]} + k_{1b}\,[Fe^{++}]},$$

so daß nicht der experimentell gesicherte Verlauf der Ferriionenkatalyse resultieren würde, sondern eine experimentell durchaus unbelegte Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds, die zu einer weiteren Form von Ferroionenkatalyse[23] entarten würde, sofern die additionellen Glieder $k_\beta\,[H_2O_2]$ und $k_{1b}\,[Fe^{++}]$ zu vernachlässigen wären.

Da mithin dieser Weg nicht zum gewünschten Ziele führt, und, soweit ich sehe, es kaum einen anderen Weg geben dürfte, der die Ferroion Kettenkatalyse mit der Kinetik der Ferriionkatalyse in Einklang bringen könnte, so scheint mir, daß der Kettenmechanismus in diesem Falle nicht aufrecht gehalten werden kann; die Reaktionenkette ($\alpha$), ($\beta$) ist mit der Ferro-Ferriionen-Katalyse, im Sinne der hier entwickelten Theorie, zumindest *nach erfolgter Einstellung in das Stadium reiner Katalyse*, nicht vereinbar.

Aber auch der *Weg bis zur Einstellung* reiner Ferro-Ferriionen-Katalyse scheint mir keinen Anlaß zu geben für die Annahme der genannten

[22] Diese Reaktionenfolge stellt einen wesentlichen Punkt der wohlbekannten Arbeit von *F. Haber* und *R. Willstätter* [Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2844 (1931)] dar; es sei ausdrücklich hervorgehoben, daß selbstverständlich nicht bestritten wird, daß diese Reaktionenfolge in anderem Zusammenhange durchaus zu Recht bestehen kann.

[23] Man beachte die in vorliegender Arbeit durch den Index $K$ gekennzeichnete Unterscheidung.

OH-Radikal-Katalyse. Es sind die auf diesem Wege sich ergebenden, von *Haber* und *Weiß* experimentell bestimmten Verbrauchsverhältnisse[24] $\frac{|\Delta(H_2O_2)|}{|\Delta(Fe^{++})|}$, die die genannten Autoren zu dieser Annahme bewogen. Über die Beträge dieser Verhältnisse auf Grund der hier dargelegten Theorie der Katalyse mag die nachfolgende Darlegung orientieren.

Ordnen wir diese Verbrauchsverhältnisse etwa einem Zeitpunkte

$$\tau_{K,\,0,9} = t''_{K,\,0,9} + 30''$$

zu, wo

$$t''_{K,\,0,9} = \frac{2{,}3 \cdot 60}{2 \cdot 4 \cdot 10^3 (1+\bar{\varkappa})\, a}\ \text{Sec.} = \frac{0{,}017}{(1+\bar{\varkappa})\, a}\ \text{Sec};\quad \alpha \sim \beta \sim 1,$$

so läßt sich mit hinreichender Annäherung[25] $|\Delta_\tau(H_2O_2)|$ in

$$|\Delta_\tau(H_2O_2)| = (\xi_1)_{\text{Oxydation } Fe^{++} \to Fe^{+++};\ t''_{K,\,p\,=\,0,9}} + (\xi_2)_{H_2O_2\text{-Katalyse};\ 30''}$$

zerlegen; vorausgesetzt sei, daß $a \gg b$;[26] $c = 0$. Dann ist

$$(\xi_1)_{t''_{K,\,0,9}} = \frac{0{,}9\, b}{2(1+\bar{\varkappa})}$$

$$(2\,\xi_2)_{30''} = \frac{1{,}2 \cdot 10^{-2}}{2} \frac{[Fe^{+++}][H_2O_2]}{[H^+]} = 6 \cdot 10^{-3} \frac{0{,}9\, b}{1+\bar{\varkappa}} \frac{\bar{\varkappa}}{1{,}5 \cdot 10^{-6}}\, a =$$

$$= 3{,}6 \cdot 10^3 \frac{\bar{\varkappa}}{1+\bar{\varkappa}}\, a\, b$$

$$|\Delta_\tau(H_2O_2)| = \frac{0{,}5 \cdot 0{,}9\, b + 3{,}6 \cdot 10^3\, \bar{\varkappa}\, a\, b}{1+\bar{\varkappa}}$$

$$|\Delta_\tau(Fe^{++})| = (2\,\xi_1)_{t''_{K,\,0,9}}{}^{27} = \frac{0{,}9\, b}{1+\bar{\varkappa}}$$

$$\frac{|\Delta_\tau(H_2O_2)|}{|\Delta_\tau(Fe^{++})|} = 0{,}5 + 4{,}0 \cdot 10^3\, \bar{\varkappa}\, a = 0{,}5 + 6{,}0 \cdot 10^{-3} \frac{[H_2O_2]}{[H^+]}.$$

Die nachfolgende Tabelle 2 gibt für $a = 5 \cdot 10^{-3}$, etwa die mittlere $H_2O_2$-Konzentration, wie sie von *Haber* und *Weiß* angewendet wurde, das dem genannten Zeitpunkt zugeordnete Verhältnis zwischen Molen verbrauchten Wasserstoffsuperoxyds und Molen verbrauchten Ferrosalzes.[14]

---

[24] Diese Verbrauchsverhältnisse scheinen, soweit ich sehe, einem definierten Zeitpunkt nicht immer zugeordnet worden zu sein.

[25] Dieser Ansatz beinhaltet, daß während der Oxydationsreaktion (Reaktion (1)) das Ausmaß des nach Reaktion (2) reagierenden Wasserstoffsuperoxyds vernachlässigt werden kann, und daß während der darauffolgenden 30″ reine Ferro-Ferriionen-Katalyse vor sich geht.

[26] In den meisten der von *Haber* und *Weiß* durchgeführten Versuche ist dies der Fall.

Tabelle 2.

| $[H^+]$ | $\frac{\lvert\Delta_\tau(H_2O_2)\rvert}{\lvert\Delta_\tau(Fe^{++})\rvert}_{28}$ | $[H^+]$ | $\frac{\lvert\Delta_\tau(H_2O_2)\rvert}{\lvert\Delta_\tau(Fe^{++})\rvert}_{28}$ |
|---|---|---|---|
| $10^{-7}$ | 300 | $10^{-4}$ | 0,8 |
| $10^{-6}$ | 30,5[29] | $10^{-3}$ | 0,53 |
| $10^{-5}$ | 3,5 | $10^{-2}$ | 0,50 ... |

Vergleicht man diese Werte mit den von *Haber* und *Weiß* gefundenen, so erkennt man, daß für neutrale oder nahezu neutrale Lösungen, sowie für jene sauren Lösungen,[30] die in die Gruppe ihrer „pouring experiments" fallen, kein Grund vorliegt für Annahme einer andern als der hier erörterten Ferro-Ferriionen Katalyse, und zwar im Hinblick auf beide Stadien, das Stadium bis zur Einstellung in den stationären Zustand und das des Verweilens daselbst. Wo die von den Autoren gefundenen Verbrauchsverhältnisse die nach obigem zu erwartenden überschreiten, mag trotz ihrer sehr sorgfältigen experimentellen Vorkehrungen eine hinlänglich schnelle und vollkommene Homogenisierung der Reaktionsmischung nicht immer vorgelegen haben. Die außerordentliche Schnelligkeit der säureverbrauchenden Oxydationsreaktion und die große Säureempfindlichkeit der sich unmittelbar anschließenden Reduktionsreaktion dürfte zu lokalen Inhomogenitäten geführt haben, die selbst bei sehr kurzer Dauer das Verbrauchsverhältnis zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Eisensalz sehr stark hinaufsetzen können.[31]

Auch noch ein weiterer Grund scheint mir, wenn auch nicht in gleichem Grade zwingend, gegen die *Haber-Weiß*sche Annahme zu sprechen. Der Mechanismus einer Reihe von $H_2O_2$-Katalysen und $H_2O_2$-Reaktionen,

---

[27] $|\Delta_{30''}(Fe^{++})| = 0$; s. Anm. 25.

[28] Da mit abnehmender $H^+$-Konzentration die Empfindlichkeit gegen $H^+$ für $\xi_1$ zunimmt, für $\xi_2$ abnimmt, so dürfte bei der Schnelligkeit des Gesamtvorganges die Zuverlässigkeit der experimentellen Bestimmungen dieser Verhältnisse ein Optimum passieren, das, wie man leicht sieht, bei $\bar{\varkappa} \sim 1$, also bei $[H^+] \sim 10^{-6}$ gelegen sein dürfte; der glatte Gang der von *Haber* und *Weiß* gerade in diesem Bereiche gewonnenen Zahlen mag auf diesen Umstand zurückzuführen sein.

[29] Die merkliche Abhängigkeit der Einstellungszeit $t_{K,\,0,9}$ von $[H^+]$ mit Annäherung an Neutralität kürzt in diesem Bereiche die gesamte Reaktionszeit im Vergleiche zu der für saure Lösungen; bezogen auf gleiche Reaktionszeit wird das Verbrauchsverhältnis höher.

[30] Das gleiche gilt in Gegenwart von 0,1 n $H_2SO_4$ (*J. H. Baxendale, M. G. Evans* und *G. S. Park*, l. c.).

[31] Es scheint mir kaum zweifelhaft, daß auch für den in der Literatur viel erörterten „Katalase-" (*R. Kuhn* und *A. Wassermann*, l. c.) bzw. „Primärstoß" (*H. Wieland* und *W. Franke*, l. c.) Art und Geschwindigkeit der Zusetzung und der Durchmischung verantwortlich zu machen ist.

die von mir vor vielen Jahren untersucht worden waren,[32] kann, wie ich kürzlich zu zeigen suchte,[33] in Verfolg der neueren Anschauungen über „electron transfer" dahin gedeutet werden, daß ihr Weg über das OH-Radikal führt. Dann wäre es in Analogie zur *Haber-Weiß*schen Annahme naheliegend anzunehmen, daß auch hier — zumindest fallweise — eine durch OH initiierte und durch eine Kettenreaktion weitergetragene Katalyse auftritt; hiermit aber sind die experimentellen Befunde nicht vereinbar.[34]

## Zusammenfassung.

Es wird die viel untersuchte Eisensalzkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds als Ferro-Ferriionen Katalyse gedeutet, die sich dort und dann einstellt, sofern und sobald die Geschwindigkeiten der beiden bezüglich ihrer Partner Ferroion, Ferriion und Wasserstoffion gegenläufigen Reaktionen der Oxydation von Ferrosalz und der Reduktion von Ferrisalz gleich geworden sind. Die Gesetzmäßigkeiten dieser Katalyse werden entwickelt. Die wohlbekannte *Haber-Weiß*sche Theorie einer Kettenreaktionskatalyse in einem solchen Substrat scheint nicht aufrecht gehalten werden zu können.

---

[32] S. u. a. Anm. 18.

[33] Mh. Chem. **79**, 178 (1948).

[34] Auch Gegenwart von Kupferionen in $H_2O_2$-Lösungen (*F. Haber* und *J. Weiß*, l. c., S. 350) gibt, zumindest im Rahmen meiner seinerzeitigen Veröffentlichungen (S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb, **122**, 639, 651 (1913)), keinen Anhaltspunkt für Vorliegen einer solchen Katalyse.

# Über die physikalischen Eigenschaften und Ramanspektren von Olefinen in der $C_6$- bis $C_{11}$-Reihe.

Von

**J. Goubeau und H. Seifert.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen und dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

*(Eingelangt am 16. Febr. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Febr. 1948.)*

Sowohl die Identifizierung und Reinheitsprüfung einzelner höherer Olefine als auch ganz besonders die Analyse ihrer Gemische bietet, sowohl wegen der Neigung dieser Verbindungen zu Umlagerungen als auch wegen der bei den höheren Gliedern sehr zahlreichen möglichen Isomeren, erhebliche Schwierigkeiten.

Von den Versuchen, die Olefine auf chemischem Wege, etwa durch Überführung in wohldefinierte, stabile Dibromide, Nitrosylchloride, Pseudonitrosite, Dithyocyanate oder Osmiumsäureester zu charakterisieren (*Dermer* und *Dysinger*[1]), hat am ehesten die Methode der Bromierung, als die experimentell am leichtesten durchführbare, Bedeutung erlangt. Sie findet vor allem in älteren Arbeiten über Olefine oft Verwendung. In besonders einfachen Fällen werden die Dibromide auch für die Analyse von Olefingemischen herangezogen, etwa durch die Auswertung ihrer Destillationskurve oder Messung von physikalischen Daten und Reaktionsgeschwindigkeiten wie bei den isomeren Butenen.[2]

Eine Voraussetzung für die Verwendbarkeit einer solchen Analysenmethode ist das Vorliegen genügend gesicherter physikalischer Daten für die einzelnen Dibromide. Diese trifft aber nur für die endständigen $\alpha$-Olefine einigermaßen zu, bei verzweigten, nicht endständigen Olefinen ist man meist allein auf die Angaben von *Boord*[3] angewiesen. Eine weitere

[1] J. Amer. chem. Soc. **61**, 750 (1939). — *Criegee*, Angew. Chem. **51**, 519 (1938).

[2] *Young* und *Winstein*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 102 (1936)

[3] *Boord* und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1505 (1391); **54**, 751 (1932); **55**, 3239 (1933).

Bedingung ist natürlich, daß bei der Bromierung keine Isomerisierung erfolgt, eine Annahme, die bei der geringen Stabilität der Olefine keineswegs von vornherein gesichert scheint (cis-trans-Isomerie!) und die von verschiedenen Autoren (*Komarewsky*, *Johnston*, *Joder*,[4] *Pines*[5]) bestritten wird. Immerhin dürfte sich aber bei sorgfältiger Wahl der Versuchsbedingungen eine Umlagerung weitgehend ausschalten lassen.

Man hat natürlich auch die üblichen *chemischen* Methoden der Konstitutionsermittlung für die Analyse der Olefine in Anwendung gebracht, wie Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure; diese Reaktionen verlaufen aber nicht quantitativ, auch besteht die Gefahr einer Weiteroxydation der resultierenden Karbonsäuren, sie können daher nur einen ungefähren Hinweis auf die Reinheit des Olefins oder die Zusammensetzung eines Gemisches geben. In letzter Zeit hat sich *Asinger*[6] sehr eingehend mit der Reinheitsprüfung von Olefinen befaßt. Er führt die Olefine in die Ozonide über, bei deren Aufarbeitung mit Silberoxyd er die entsprechenden Karbonsäuren erhält. Diese werden dann durch fraktionierte Destillation und Bestimmung der Säurezahl bestimmt. Bei einem nach der Allylbromidmethode dargestellten n-Tridecylen-1 findet *Asinger* auf diese Weise neben der zu erwartenden Laurinsäure ($C_{12}$) 5% Undecylensäure und schließt daraus auf eine Umlagerung unter den Synthesebedingungen. Die Allylbromidmethode hat aber bei zahlreichen Autoren Verwendung gefunden, ohne daß sich Anhaltspunkte für eine so starke Isomerisierung gefunden hätten, und bereits *Suida* und *Drahowzal*[7] wiesen darauf hin, daß wahrscheinlich die Analysenmethode für das Ergebnis *Asingers* verantwortlich zu machen sei. Diese Annahme konnte durch die vorliegende Arbeit, bei der sich nach der Allylbromidmethode dargestellte Olefine als weitgehend rein erwiesen, bekräftigt werden. Neuere Arbeiten über die Ozonolyse von *Stoll* und *Rouvé*[8] sowie *Rieche*, *Meister* und *Sauthoff*[9] machen es wahrscheinlich, daß ein teilweiser Abbau bei der Zersetzung der Ozonide für das Ergebnis *Asingers* verantwortlich zu machen ist. Auch eine kürzlich erschienene Arbeit von *Ziegler* und *Hechelhammer*[10] zeigt am Beispiel von n-Dodecen-6, daß die Zersetzung des Ozonids nach *Asinger* zu einem weiteren Abbau der Kohlenstoffkette führt.

Ganz abgesehen von diesen Unzulänglichkeiten chemischer Methoden würde sich die Aufarbeitung eines komplizierteren Isomerengemisches

---

[4] J. Amer. chem. Soc. **56**, 2705 (1934).
[5] J. Amer. chem. Soc. **55**, 3892 (1933).
[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 616 (1942).
[7] Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 991 (1942).
[8] Helv. chim. Acta **27**, 950 (1944).
[9] Liebigs Ann. Chem. **553**, 187 (1942).
[10] Angew. Chem. (A) **59**, 22 (1947).

besonders bei höheren Olefinen äußerst schwierig gestalten, und auf eine Aussage über die geometrische Konfiguration (cis-trans) muß man bei einer Abbaumethode natürlich von vornherein verzichten.

Bei dieser Unverläßlichkeit chemischer Methoden ist man für die Reinheitsprüfung von Olefinen und Analyse von Olefingemischen weitgehend auf *physikalische* Methoden angewiesen.

Die Messung der üblichen physikalischen Daten, wie Siedepunkt Schmelzpunkt, Dichte und Brechungsexponent, reicht besonders bei den höheren Olefinen meist nicht zur einwandfreien Identifizierung aus, da von der großen Zahl der möglichen Isomeren sich viele in den physikalischen Daten nur geringfügig unterscheiden und außerdem diese selbst, mit Ausnahme der $\alpha$-Olefine, meist noch nicht als genügend gesichert angesehen werden können. In Kombination mit Destillation in einer Kolonne stärkster Fraktionierwirkung, wie etwa vom *Pobielniak*-Typus, konnten hingegen noch recht komplizierte Olefingemische analysiert werden.[11]

Eine physikalische Methode, die einen direkteren Aufschluß über den Bau eines Olefins zu geben vermag, steht in der *Molekülspektroskopie* (Raman- und Ultrarotspektrum) zur Verfügung. Beide Spektrenarten werden in steigendem Maße und mit großem Erfolg zur Klärung von Konstitutionsfragen herangezogen (*Kohlrausch*, *H. W. Thompson*). Im speziellen Fall der Olefine erwiesen sich die Ramanspektren den Ultrarotspektren überlegen, wie *Andant* und Mitarbeiter[12] in einer vergleichenden Arbeit zeigen konnten. Als besonders charakteristisch erwiesen sich die Ramanlinien der Doppelbindung, aus deren Frequenzhöhe sehr leicht entschieden werden kann, welche Art der Substitution an der Äthylengruppe vorliegt. Diese Abhängigkeit wurde zuerst von *Bourguel* und Mitarb.[13] festgestellt und später von *Aubert*[14] an Hand zahlreichen Materials bestätigt. Der eine von uns (*Goubeau*) setzte diese Untersuchungen fort und untersuchte die Ramanspektren von über 100 Proben von 60 verschiedenen Olefinen.[15] Die von den Franzosen angegebenen Gesetzmäßigkeiten der Olefinspektren konnten soweit ausgebaut werden, daß die Spektren unbekannter Olefine zu 80 bis 90% vorausgesagt werden können. Aus dem Spektrum lassen sich sehr genaue Aussagen über die Zahl und Art der Substituenten an der Doppelbindung machen, wobei genau unterschieden werden kann, ob einfache, zweifache (cis, trans

---

[11] *Goldwasser* und *Taylor*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1759 (1939).

[12] *Andant*, *Lambert* und *Lecomte*, C. R. Acad. Sci. Paris **201**, 391 (1935).

[13] Bull. Soc. chim. France (5) **2**, 1958 (1935); C. R. Acad. Sci. Paris **195**, 129 (1932).

[14] Bull. Assoc. franç. Techniciens Pétrole **1938**, 35.

[15] *Goubeau* und Mitarbeiter, Angew. Chem. **53**, 531 (1940); (A) **59**, 87 (1947); Öl und Kohle **37**, 840 (1941).

oder asymmetrisch) oder mehrfache Substitution vorliegt. Weiterhin können Aussagen über Länge und Verzweigung der Alkylreste gemacht werden. In Mischungen lassen sich durch Photometrierung einzelner Linien die Konzentrationen der einzelnen Isomeren, auch von cis und trans, quantitativ ermitteln. Einen großen Vorteil gegenüber der Siedeanalyse bedeutet die geringe Substanzmenge (1 bis 5 ccm), mit der man bei der Ramanspektralanalyse auskommt.

Es war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, die Reinheit von 13 Olefinen, deren Synthesen nach jeweils einer der drei am geeignetsten erscheinenden Darstellungsweisen, *Boord*sche $\beta$-Bromäthermethode, Allylbromid- und Acetylenmethode, in einer früheren Veröffentlichung[16] beschrieben wurden, zu überprüfen. Von besonderem Interesse war hierbei die Frage einer Verunreinigung mit durch eine eventuelle Umlagerung entstandenen Isomeren, welche schon in geringen Mengen und möglichst nach Art und Gehalt erfaßt werden sollten.

Leider stand uns keine Kolonne höchster Wirksamkeit, die eine Aussage schon auf Grund des Siedeverlaufes ermöglicht hätte, zur Verfügung, sondern nur eine *Jantzen*-Kolonne. Durch laufende Messung von Dichte und Brechung der Destillate konnten aber in vielen Fällen schon Aussagen über das Vorliegen reiner Olefine gemacht werden. Die Dichten und Brechungsexponenten der am reinsten erachteten Fraktionen wurden einerseits mit den auf Grund kritischer Durchsicht verläßlich erscheinenden Literaturwerten verglichen — im Falle der $\alpha$-Olefine konnten auch aus einer graphischen Auswertung Anhaltspunkte für die Reinheit gewonnen werden —, andererseits erfolgte eine Untersuchung der Reinheit dieser Fraktionen durch Aufnahme und Auswertung des Ramanspektrums, welches allein über Art und Menge der Verunreinigung eine sichere Aussage machen konnte.

## Experimenteller Teil.

*Fraktionierte Destillation.* Die Reinigung der Roholefine erfolgte in einer *Jantzen*-Kolonne (5 m langes Glasrohr, Durchmesser 0,5 cm, zu einer 40 cm hohen Spirale aufgewickelt, in Vakuummantel). Ein Weber-Destillationskopf gestattete Einstellung und Messung beliebiger Destillationsgeschwindigkeit und Rücklaufs, aber keine exakte Messung der Übergangstemperatur. Bis inklusive n-Nonen-1 wurden die Destillationen bei Atmosphärendruck durchgeführt, Destillationsgeschwindigkeit 2 ccm in der Stunde bei einem Rücklaufverhältnis von 1 : 100. Bei den im Wasserstrahlvakuum durchgeführten Destillationen der höheren Olefine betrug das Rücklaufverhältnis infolge der höheren Viskosität 1 : 20 bis 1 : 50. Zur Hintanhaltung von Peroxydbildung und Polymerisation wurden die Destillationen im gereinigten Stickstoffstrom[17] durchgeführt. Die Vorlagen wurden gekühlt und mit $CaCl_2$ vor Luftfeuchtigkeit geschützt.

[16] *Seifert*, Mh. Chem. **79**, 198 (1947).
[17] *Meyer* und *Ronge*, Angew. Chem. **52**, 637 (1939).

*Messung der physikalischen Konstanten.* Da die Olefine bereits bei Zimmertemperatur Peroxyde bilden (*Campbell* und *Eby*[18]), wurden die Messungen möglichst bald nach der Destillation, längstens innerhalb einer Woche, durchgeführt. Es konnte festgestellt werden, daß die Neigung zur Peroxydbildung, durch Jodausscheidung aus einer angesäuerten KJ-Lösung nachweisbar, je nach der Struktur des Olefins eine sehr verschiedene war. n-Octen-1 zeigte nach einem Jahr noch keine nennenswerte Änderung seiner physikalischen Daten. Bei n-Octen-3 hatte der Brechungsexponent nach zwei Jahren um 0,2% zugenommen, bei 2-Methylhepten-3 nach einem Jahr um 1%. Die geringe Neigung der $\alpha$-Olefine zur Peroxydbildung konnte auch von *Kharash* und *Hinckley*[19] festgestellt werden.

Die Messung der *Dichten* erfolgte in einem mit Schliffkappen versehenen *Sprengel-Ostwald*-Pyknometer mit 3 ccm Inhalt bei 20° C (1/100°-P. T. R.-Thermometer, Temperaturkonstanz $\pm$ 0,01 bis $\pm$ 0,003° C). Die Wägungen wurden auf luftleerem Raum reduziert, die Meßgenauigkeit belief sich auf $\pm$ 0,01%.

Die Messung der *Brechungsexponenten* erfolgte in einem *Zeiß-Pulfrich*-Refraktometer mit der Natrium-D-Linie (Natriumdampflampe) bei 20° C (1/10°-P. T. R.-Thermometer, Temperaturkonstanz $\pm$ 0,02°). Die Meßgenauigkeit betrug wieder $\pm$ 0,01%.

Die im Falle des *n-Undecen-1* durchgeführte *Schmelzpunktsbestimmung* erfolgte in einer von *Trautvetter*[20] entwickelten Apparatur durch Aufnahme der Erstarrungskurve.

Die in der Tabelle 2 angeführten Werte der *Molrefraktion* wurden nach der *Lorentz-Lorenz*schen Formel aus den Daten der jeweils am reinsten erachteten Fraktionen errechnet. In der zweiten Vertikalreihe sind ihnen die aus den *Eisenlohr*schen Atomrefraktionen und Bindungsinkrementen berechenbaren Werte entgegengestellt, die dritte Reihe enthält die Differenz der gemessenen und theoretischen Werte.

Die *Ramanspektren* wurden mittels der *Zeiß*schen Ramanlampe und des *Zeiß*schen Dreiprismen-Spektrographen für Physiker aufgenommen. Bei den meisten Aufnahmen wurde die kleine Kamera (f = 12 cm) benutzt. In einigen Fällen wurden auch Aufnahmen mit der großen Kamera (f = 84 cm) durchgeführt, um bei der großen Dispersion Einzelheiten der Spektren besser erkennen zu können. Von jeder Olefinprobe wurden Aufnahmen mit e-Filter (Hg 4359 ÅE), k-Filter (Hg 4046 ÅE) und ohne Filter gemacht. Die Belichtungszeiten beider Filteraufnahmen schwankten von 6 bis 98 Stunden, bei den ungefilterten von 2 bis 25 Stunden, bei den Aufnahmen mit der großen Kamera von 6 bis 48 Stunden. Auch hier konnte die bei den anderen Kohlenwasserstoffklassen beobachtete schlechte Streufähigkeit von langkettigen und nicht verzweigten Individuen bestätigt werden. Die Spektren wurden mit einem *Abbé*-Komperator ausgemessen und mittels der *Hartmann*schen Dispersionsformel ausgewertet, wobei die Quecksilberlinien als Bezugslinien dienten. Die Ergebnisse der einzelnen Aufnahmen wurden gemittelt. Die so erhaltenen Ramanspektren sind in Tabelle 3 nach Frequenzen und geschätzten Intensitäten (Zahlen in Klammern) zusammengestellt.

---

[18] J. Amer. chem. Soc. **63**, 216, 2683 (1941).
[19] J. Amer. chem. Soc. **56**, 1212 (1934).
[20] Dissertation, Universität Wien 1941.

## Auswertung der Meßergebnisse.

Die Ramanspektren aller untersuchten *α-Olefine*, das sind n-Hepten-1, n-Octen-1, 6-Methylhepten-1, n-Nonen-1 und n-Undecen-1, erwiesen sich innerhalb einer Fehlergrenze von rund 1% frei von Isomeren mit nicht endständiger Doppelbindung (Doppelbindungslinien von 1658 bis 1676). Dies verdient besonders hervorgehoben zu werden im Hinblick auf die früher erwähnten Angaben von *Asinger*, da vier dieser Olefine nach der Allylbromidmethode dargestellt wurden. Ebenso kann bei allen fünf Olefinen die Anwesenheit von Isomeren mit Verzweigung an der Doppelbindung sowie am C-Atom 3 ausgeschlossen werden. Andererseits sind alle Linien vorhanden, die für eine endständige Gruppierung C=C—C—C— charakteristisch sind (435, 631, 911, 998, 1298, 1642). Bei 6-Methylhepten-1 finden sich die für die Verzweigung zu erwartenden Linien 740, 952, 1334 mit starken Intensitäten. Anhaltspunkte für Verunreinigungen durch geringe Mengen verzweigten α-Olefins ergeben sich aus den Linien 678 (0), 759 (1) und 963 (1) bei n-Hepten-1 (eine Linie unter 800 tritt allerdings auch bei unverzweigten Olefinen auf), 756 (0), 788 (0) und 939 (0) bei n-Nonen-1 und 945 (0) und eventuell 776 (1) bei n-Undecen-1, also durchwegs Linien schwacher und schwächster Intensitäten. Da die Spektren der in Frage kommenden Olefine noch nicht bekannt sind, kann ein sicherer Nachweis der Verunreinigung nicht erbracht werden.

Bei *n-Octen-3* zeigt das Auftreten zweier Doppelbindungslinien das Vorliegen eines Gemisches von cis-, trans-Isomeren in einem aus den Intensitäten errechenbaren Verhältnis von 75 : 25% an. Aus der Lage dieser Linien kann eine Verunreinigung an Isomeren mit endständiger Doppelbindung ausgeschlossen werden. Die Messungen decken sich mit den Erwartungen für eine $C_2H_5$- (856, 1029, 1068, 1258) und eine n-$C_4H_9$-Gruppe (339, 423, 467, 750, 824, 873, 897, 931, 1054, 1104, 1201, 1237, 1292). Aus den bekannten Spektren von n-Octen-2 und -4 ergibt sich, daß diese beiden Olefine innerhalb der Fehlergrenze nicht zugegen sein können. Auch Verzweigung, sowohl an der Doppelbindung als auch in Kette, können mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Es ergeben sich also keine Anhaltspunkte für eine Verunreinigung.

Auch bei *2-Methylhepten-3* kann aus dem Ramanspektrum auf ein reines Produkt geschlossen werden. Die Linien 1660 und 1671 zeigen das Vorliegen eines Gemisches von cis-, trans-Isomeren im Verhältnis 4 : 3 an, die Erwartungen für die n-$C_3H_7$-Gruppe (287, 374, 530, 582, 884, 1043, 1095, 1220, 1294) und die iso-$C_3H_7$-Gruppe [331 (häufig doppelt), 781, 812, 957, 1037, 1102, 1384] sind erfüllt.

Bei *n-Decen-5* trans handelt es sich, da die stärksten Linien der cis-Form (1263, 1656) überhaupt nicht aufscheinen, um reines trans-Olefin. Eine äußerst schwache Linie 1638 (0)? spricht für eine minimale Verunreinigung durch ein Olefin mit endständiger Doppelbindung. Um auch eine Aussage über die Alkylreste machen zu können, haben wir das zu erwartende Spektrum aus den Linien der trans-disubstituierten Doppelbindung und des n-Butylrestes aufgebaut. Von 31 so vorausgesagten Linien wurden 25 innerhalb von $10^{-1}$ cm gemessen, weitere drei (zusammen 90%) innerhalb von $20^{-1}$ cm. Lediglich drei zu erwartende Linien (423, 1023, 1376) konnten nicht beobachtet werden. Nun sind darüber hinaus noch einige Linien beobachtet worden, und zwar 299 (4), 598 (0)?, 646 (1), 960 (3), 1276 (15) und 1638 (0)?. Im Falle der starken Frequenzen handelt es sich um eine Aufspaltung der Linie 1300 und wahrscheinlich auch 339. Die restlichen

Tabelle 1.

*n-Hexen-1* (*Boord*sche Methode).

| Fr | $D_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | Gramm |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,6772 | 1,3862 | 5,3 |
| 2 | 0,6735 | 1,3875 | 6 |
| 3 | 0,6742 | 1,3875 | 6 |
| *Campbell* und *Eby*[18] | 0,67520 | 1,38675 | (Raney-Ni) |
| | 0,67337 | 1,38758 | (Na) |
| *Schmitt* und *Boord*[3] | 0,6732 | 1,3870 | |

*n-Hexen-3* (*Boord*sche Methode).

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,6857 | 1,3919 | 4,8 |
| 2 | 0,6785 | 1,3945 | 8,8 |
| 3 | 0,6785 | 1,3945 | 14,6 |
| 4 | 0,6785 | 1,3945 | 12 |
| 5 | 0,6786 | 1,3945 | 9,4 |
| 6 | 0,6787 | 1,3944 | 4 |
| *Campbell* und *Eby*[18] | 0,67964 | 1,39338 | (cis) |
| | 0,67788 | 1,39377 | (trans) |
| *Van Risseghem*[21] | 0,6797 | 1,3939 | (cis) |
| | 0,6779 | 1,39455 | (trans) |
| *Gibson*[22] | 0,6784 | 1,3943 | (trans) |
| *Carr* und *Walter*[23] | 0,6785 | 1,3947 | |
| *Sherill* und *Mollet*[24] | 0,6785 | 1,3947 | |

*n-Hepten-1* (Allylbromidmethode).

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,8115 | 1,4047 | 8,1 |
| 2 | 0,7108 | 1,3995 | 13,8 |
| 3 | 0,7052 | 1,3996 | 11,6 |
| 4 | 0,6991 | 1,4000 | 11,8 |
| 5 | (0,6999?) | 1,4000 | 8,9 |
| 6 | 0,7046 | 1,3980 | 6 |
| *Campbell* und *Eby*[18] | 0,70096 | 1,39842 | (Raney-Ni) |
| | 0,69680 | 1,39910 | (Na) |
| *Boord* und *Soday*[3] | 0,6993 | 1,3999 | |
| *Kistiakowsky*[25] | — | 1,3997 | |
| *Carr* und *Walter*[23] | 0,6970 | 1,3991 | |

*n-Octen-1* (*Boord*sche Methode).

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 | — | 1,4084 | 8 |
| 2 | — | 1,4087 | 5,8 |
| 3 | — | 1,4087 | 9,1 |
| 4 | — | 1,4087 | 8,2 |
| 5 | — | 1,4087 | 21,5 |
| 6 | 0,7154 | 1,4087 | 36,5 |
| 7 | — | 1,4086 | 9,3 |
| 8 | — | 1,4127 | 4,5 |

[21] Bull. Soc. chim. Belgique **47**, 221, 261 (1938).
[22] *Egloff*, Physical Constants of Hydrocarbons, I (1939).
[23] *Carr* und *Walter*, J. chem. Physics **4**, 756 (1936).
[24] J. chem. Physics **4**, 756 (1936).
[25] *Kistiakowsky* und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **58**, 137 (1936).

| Fr | $D_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | Gramm |
|---|---|---|---|
| *Campbell* und *Eby*[18] | 0,71695 | 1,40765 | (Raney-Ni) |
| | 0,71553 | 1,40815 | (Na) |
| *Boord* und *Dietrich* (1934)[22] | 0,7147 | 1,4092 | |
| *Boord* und *Mavity* (1935) | 0,7149 | 1,4090 | |
| *Boord* und *Mavity* (1935) | 0,7151 | — | |
| *Withmore* und *Herndon*[26] | 0,715 | 1,4087 | |
| *Waterman* und *de Kok*[27] | 0,7155 | 1,40880 | |
| *Wilkinson*[28] | 0,7158 | 1,4082 | |
| *n-Octen-2* (*Boord*sche Methode). | | | |
| 1 | 0,7231 | 1,4147 | 7 |
| 2 | 0,7225 | 1,4148 | 9,6 |
| 3 | 0,7223 | 1,4147 | 7,5 |
| 4 | 0,7224 | 1,4147 | 8,7 |
| 5 | 0,7224 | 1,4147 | 16,9 |
| 6 | 0,7226 | 1,4148 | 9,5 |
| 7 | 0,7226 | 1,4149 | 9,3 |
| 8 | 0,7227 | 1,4149 | 8,6 |
| 9 | 0,7231 | 1,4150 | 6,1 |
| *Campbell* und *Eby*[18] | 0,72287 | 1,41391 | (cis) |
| | 0,71842 | 1,41281 | (trans) |
| *Boord* und Mitarbeiter[22] | 0,7220 | 1,4148 | |
| | 0,7223 | 1,4149 | |
| | 0,7193 | 1,4147 | |
| | 0,7214 | 1,4149 | |
| *Maman*[22] | 0,7248 | 1,41366 | |
| *Bourguel*[29] | 0,725 | 1,415 | |
| *n-Octen-3* (*Boord*sche Methode). | | | |
| 1 | 0,7279 | 1,4122 | 5 |
| 2 | 0,7194 | 1,4135 | 12,3 |
| 3 | 0,7186 | 1,4136 | 14,5 |
| 4 | 0,7185 | 1,4136 | 16,9 |
| 5 | 0,7184 | 1,4136 | 8,5 |
| 6 | 0,7184 | 1,4136 | 20,3 |
| 7 | 0,7186 | 1,4135 | 7,1 |
| *Mavity* und *Boord*[22] | 0,7181 | 1,4138 | |
| | 0,7185 | 1,4139 | |
| *Campbell* und *Eby*[18] | 0,71888 | 1,41246 | (cis) |
| | 0,71630 | 1,41241 | (trans) |
| *Wibaut* und *Gitsels*[30] | 0,7191 | 1,4136 | |

[26] J. Amer. chem. Soc. **55**, 3428 (1938).
[27] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53**, 725 (1934).
[28] J. chem. Soc. London **1931**, 3057.
[29] Bull. Soc. chim. France (4) **41**, 1475 (1927).
[30] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 403 (1937).

| Fr | $D_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | Gramm |
|---|---|---|---|
| *n-Octen-4* (*Boord*sche Methode). (I. Destillation.) | | | |
| 1 | — | 1,4128 | 13 |
| 2 | 0,7234 | 1,4137 | 15,2 |
| 3 | 0,7226 | 1,4138 | 5 |
| 4 | 0,7229 | 1,4136 | 15,3 |
| 5 | 0,7223 | 1,4137 | 15,9 |
| 6 | 0,7219 | 1,4136 | 28,1 |
| 7 | 0,7224 | 1,4137 | 30,2 |
| 8 | 0,7270 | 1,4126 | 16 |
| (II. Destillation.) | | | |
| 1 | 0,7314 | 1,4126 | 5,3 |
| 2 | 0,7299 | 1,4137 | 7,6 |
| 3 | 0,7218 | 1,4139 | 9,3 |
| 4 | 0,7211 | 1,4139 | 9,9 |
| 5 | 0,7207 | 1,4140 | 12 |
| 6 | 0,7204 | 1,4140 | 10,5 |
| 7 | 0,7203 | 1,4140 | 12,2 |
| 8 | 0,7203 | 1,4140 | 11,7 |
| 9 | 0,7207 | 1,4140 | 5,5 |
| *n-Octen-4* trans (Acetylenmethode). | | | |
| 1 | 0,7150 | 1,4119 | 4,1 |
| 2 | 0,7151 | 1,4122 | 7,9 |
| 3 | 0,7153 | 1,4123 | 7,5 |
| 4 | 0,7156 | 1,4124 | 6,1 |
| 5 | 0,7162 | 1,4126 | 7 |
| *Campbell* und *Eby*[18] | 0,72048 | 1,41361 | (cis) |
| | 0,71467 | 1,41157 | (trans) |
| *Young, Jesaitis* und *Levanas*[31] | 0,7185 | 1,4135 | (cis) |
| | 0,7165 | 1,4134 | (trans) |
| *Gibson*[22] | 0,7167 | 1,4131 | (trans) |
| *Mavity* und *Boord*[22] | 0,7184 | 1,4140 | |
| *6-Methylhepten-1* (Allylbromidmethode). | | | |
| 1 | 0,7388 | 1,4010 | 13 |
| 2 | 0,7202 | 1,4073 | 10,5 |
| 3 | 0,7130 | 1,4072 | 14,2 |
| 4 | 0,7119 | 1,4064 | 13,5 |
| 5 | 0,7115 | 1,4060 | 17,6 |
| 6 | 0,7110 | 1,4059 | 14,7 |
| 7 | 0,7111 | 1,4059 | 14,7 |
| 8 | 0,7128 | 1,4090 | 7,7 |
| *Henne, Chanan* und *Turk*[32] | 0,7119 | 1,4068 | |
| *Boord* und *Dietrich*[22] | 0,7135 | 1,4083 | |
| | — | 1,4085 | |

[31] J. Amer. chem. Soc. **59**, 503 (1937).
[32] *Henne, Chanan* und *Turk*, J. Amer. chem. Soc. **63**, 3744 (1941).

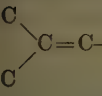
| Fr | $D_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | Gramm |
|---|---|---|---|
| *2-Methylhepten-3* (*Boord*sche Methode). | | | |
| 1 | — | 1,4074 | 5,3 |
| 2 | 0,7090 | 1,4076 | 11,8 |
| 3 | 0,7084 | 1,4076 | 12 |
| 4 | 0,7084 | 1,4077 | 12,8 |
| 5 | 0,7092 | 1,4076 | 5 |
| 6 | — | 1,4098 | 3,5 |
| *Mavity* und *Boord*[22] | 0,7059 | 1,4070 | |
| *n-Nonen-1* (Allylbromidmethode). | | | |
| 1 | 0,7481 | 1,4155 | 13 |
| 2 | 0,7435 | 1,4157 | 11 |
| 3 | 0,7332 | 1,4157 | 8 |
| 4 | 0,7298 | 1,4157 | 10,4 |
| 5 | 0,7296 | 1,4157 | 12,7 |
| 6 | 0,7298 | 1,4157 | 10,2 |
| 7 | 0,7298 | 1,4157 | 9,1 |
| *Schmidt, Schöller* und *Eberlein*[33] | 0,7296 | 1,4169 | |
| *Maman*[22] | 0,7302 | 1,41600 | |
| *Wilkinson*[28] | 0,7315 | 1,4163 | |
| *n-Decen-5* cis (Acetylenmethode). | | | |
| 1 | 0,7447 | 1,4258 | 9,1 |
| 2 | 0,7447 | 1,4258 | 7 |
| 3 | 0,7447 | 1,4258 | 10,7 |
| 4 | 0,7446 | 1,4257 | 8 |
| 5 | 0,7443 | 1,4253 | 4 |
| *n-Decen-5* trans (Acetylenmethode). | | | |
| 1 | 0,7401 | 1,4245 | 24 |
| 2 | 0,7401 | 1,4244 | 18,6 |
| 3 | 0,7401 | 1,4244 | 16,3 |
| 4 | 0,7401 | 1,4243 | 17,7 |
| 5 | 0,7401 | 1,4243 | 17 |
| 6 | 0,7401 | 1,4244 | 16,9 |
| 7 | 0,7402 | 1,4245 | 19,3 |
| 8 | 0,7406 | 1,4246 | 5,5 |
| 9 | 0,7414 | 1,4249 | 5,3 |
| *Campbell* und *Eby*[18] | 0,74451 | 1,42521 | (cis) |
| | 0,74012 | 1,42351 | (trans) |
| *Gibson (Boord)*[22] | 0,7331 | 1,4212 | |
| *n-Undecen-1* (Allylbromidmethode). | | | |
| 1 | 0,7570 | 1,4249 | 8,9 |
| 2 | 0,7589 | 1,4261 | 17,2 |
| 3 | 0,7577 | 1,4260 | 21,6 |
| 4 | 0,7516 | 1,4259 | 37,2 |
| 5[34] | 0,7506 | 1,4259 | 31,8 |
| 6 | 0,7508 | 1,4259 | 18 |
| 7 | 0,7510 | 1,4259 | 31,5 |
| 8 | 0,7516 | 1,4260 | 5,5 |
| *Schmidt, Schöller* und *Eberlein*[33] | 0,7506 | 1,4270 | Fp. — 49,5° C |

[33] *Schmidt, Schöller* und *Eberlein*, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1313 (1941).
[34] Fp. Fraktion 5: — 49,4° C.

Linien besitzen nur geringste Intensitäten, sie können entweder durch Beobachtungsfehler erklärt werden oder durch geringfügige Verunreinigung verursacht sein, wie dies für die Linie 1638 (0)? bereits ausgesprochen wurde. Nach dem spektralen Befund liegt also ein weitgehend reines n-Decen-5 trans vor, höchstens geringe Mengen von $\alpha$-Olefin könnten als Verunreinigung enthalten sein.

Auch das von *n-Decen-5* cis gemessene Spektrum wurde dem theoretisch berechneten gegenübergestellt. Innerhalb einer Fehlerbreite von $10^{-1}$ cm konnten 71% der 35 vorausgesagten Linien wiedergefunden werden, bei $20^{-1}$ cm 89%. Erweitert man die Fehlergrenze auf $27^{-1}$ cm, so konnten mit Ausnahme von 640 (0) alle Linien der Voraussage beobachtet werden. Die Gegenwart eines Olefins mit endständiger Doppelbindung, trans-Disubstitution oder Verzweigung an der Doppelbindung kann innerhalb der Fehlergrenze von 2% ausgeschlossen werden. Die Frage der Zuordnung der überzähligen Linien 490 (2), 524 (2), 837 (5), 1321 (1), 1355 (1) und 1407 (1) läßt sich nicht mit Sicherheit beantworten. 837 ist eine häufig beobachtete Verdopplung von 824 (7). 490, 542 und besonders 1321 und 1355 deuten auf etwas verzweigtes Olefin hin. Da die Spektren der in Betracht kommenden Decene, etwa 7- oder 8-Methylnonen-5, noch nicht bekannt sind, liegt ein sicherer Beweis für diese Verunreinigungen nicht vor. In der Hauptsache handelt es sich bei der vorliegenden Probe jedenfalls um n-Decen-5 cis.

*n-Octen-4* (nach *Boord*, II. Dest., Frn. 7) stellt ein Gemisch der cis-, trans-Isomeren (65 bzw. 35%) dar. Die Gegenwart von Olefin mit endständiger Doppelbindung kann ausgeschlossen werden. Die Erwartungen für die n-$C_3H_7$-Gruppe an einer Doppelbindung sind erfüllt. Auch für die Gegenwart von n-Octen-2 und -3 finden sich keine Anhaltspunkte. Von den Linien, die mit den Erwartungen schlecht übereinstimmen: 448 (4), 1065 (3), 1348 (5), findet sich besonders die letzte bisher nur bei Olefinen mit der Gruppierung



C=C—C, eventuell noch bei Kettenverzweigung, allerdings ist leider

das Spektrum des in Frage kommenden 3-Methylhepten-3 noch nicht in reiner Form bekannt. Die Linien 1350, 437 und 1065 besitzt es aber sicher, wodurch die Gegenwart dieses Olefins in einer Konzentration von 20 bis 30% wahrscheinlich wird. Zur weiteren Klärung dieser Frage wurden noch von zwei weiteren Fraktionen dieser Destillation Ramanspektren aufgenommen. Eine Gegenüberstellung der Aufnahmen zeigt weitgehende Übereinstimmung der Frequenzen. Vergleicht man die Intensitätsverhältnisse der Linien der mutmaßlichen Verunreinigung, so findet man einen starken Abfall in der Richtung: Frn. 7, Frn. 6, Frn. 3, der sich nur durch einen wechselnden Gehalt der drei Proben an einer Verunreinigung erklären läßt, die bei Frn. 3 als der reinsten 10% betragen dürfte.

Um unser Wissen über das noch nicht genügend bekannte Spektrum des n-Octen-4 zu erweitern, stellten wir dieses auch nach der Acetylenmethode dar. Eine Gegenüberstellung des Spektrums dieses *n-Octen-4* trans (Frn. 2) mit den für n-Octen-4 cis und trans zu erwartenden Linien zeigt das Überwiegen der trans-Konfiguration. Die starken Linien der cis-Verbindung 857, 970, 1263 sind nur noch ganz schwach vorhanden, die cis-Doppelbindungslinie 1654 wurde überhaupt nicht mehr gemessen. Um die Frage der Verunreinigung mit anderen Olefinen zu klären, haben wir aus den Spektren

aller vier n-Octen-4-Proben jene Linien herausgezogen, die nicht innerhalb einer Fehlergrenze von $10^{-1}$ cm den theoretischen Erwartungen übereinstimmten. Dabei zeigt sich, daß die Linien 425, 1010 und 1065 in allen Spektren ziemlich gleichmäßig vorkommen und von denen deshalb angenommen werden kann, daß sie noch dem n-Octen-4 selbst angehören. Damit verbleiben also in allen Fällen nur wenige Linien (6, 5, 3, 6). Aus der Summe der Intensitäten ergibt sich Frn. 7 als die am stärksten verunreinigte, 29, während diese bei den übrigen Proben nur gering ist: 6, 2, 4. Die größte Schwierigkeit bereitet die Einordnung der Linie 1338. Da sie jetzt auch bei dem nach der Acetylenmethode dargestellten n-Octen-4 trans auftritt, kann sie nicht mehr mit solcher Sicherheit einer Verunreinigung durch 3-Methylhepten-3 zugeordnet werden, trotzdem möchten wir sie noch am ehesten als Fremdlinie betrachten. Mit größerer Sicherheit kann dies von der bei n-Octen-4 trans auftretenden Linie 1356 gesagt werden, die bei den anderen Fraktionen nicht zu finden ist und wahrscheinlich einer geringen Verunreinigung mit einem verzweigten Olefin angehört. Wie bei den anderen Fraktionen kann auch diesmal die Gegenwart nennenswerter Mengen (2%) von Octen-1, -2 oder -3 ausgeschlossen werden.

Auf Grund der *Dichten* und *Brechungsexponenten* können natürlich keine so direkten Aussagen über die Reinheit der jeweils vorliegenden Olefine und vor allem nicht über die Natur einer eventuellen Verunreinigung gewonnen werden wie durch die Ramanspektren. Immerhin lassen sich aus dem Gang der Werte bei der Destillation und aus dem Vergleich mit Literaturangaben, soweit verläßliche vorhanden sind — eine Voraussetzung, die nur teilweise erfüllt ist —, wertvolle Anhaltspunkte gewinnen, die die Aussagen der Ramanspektren ergänzen.

Während die meisten Olefine in ihrem Destillationsverlauf durchwegs eine über zwei oder mehrere Fraktionen reichende Konstanz in ihren physikalischen Daten aufweisen und man daraus schließen kann, in diesen Fraktionen ein weitgehend reines Produkt erhalten zu haben, erkennt man bei n-Octen-4 (nach *Boord* und Acetylenmethode), daß hier mit Verunreinigungen zu rechnen ist. Auszunehmen ist hier n-Hexen-1, bei welchem wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge auf diese Weise keine Aussage bezüglich Reinheit gemacht werden kann (Tabelle 1).

Von den Literaturwerten sind die der normalen $\alpha$-Olefine, welche der Synthese am leichtesten zugänglich sind, die verläßlichsten (bei den nach der Acetylenmethode dargestellten Präparaten sind die durch Reduktion mit Natrium erhaltenen die reineren), und hier konnte auch gute Übereinstimmung gefunden werden. Erwähnenswert ist hier bei n-Nonen-1 und n-Undecen-1 die Uneinstimmigkeit der Brechungsindizes gegenüber den Werten von *Schmidt* und Mitarbeiter,[33] welche, bei ausgezeichneter Übereinstimmung der Dichten, um rund 0,001 höher liegen. Auch der Brechungsindex von n-Decen-1 liegt bei *Schmidt* unseres Erachtens nach zu hoch. Diese gleichbleibende Differenz ließe sich nur durch einen apparativen Meßfehler erklären. Da wir zufälligerweise bei dieser Arbeit zwei verschiedene Refraktometer (mit verschiedenen 0,1°-P. T. R.-Thermometern) für die Messung der fraglichen Olefine verwendet haben, glauben wir, mehr Vertrauen in unsere Werte haben zu dürfen.

Wesentlich schwieriger gestaltet sich die Beurteilung der übrigen Olefine auf Grund von Dichte und Brechungsindex. Bei 6-Methylhepten-1 liegt wenigstens noch ein Literaturwert neuen Datums vor (*Henne*[32]), der gute

Tabelle 2. Molekularrefraktion.

| Olefin | Gemessen | Berechnet | Differenz | |
|---|---|---|---|---|
| n-Hexen-1 | 29,455 | 29,441 | + 0,011 | |
| n-Hexen-3 | 29,701 | 29,441 | + 0,246 | |
| n-Hepten-1 | 34,046 | 34,059 | — 0,013 | |
| n-Octen-1 | 38,755 | 38,677 | + 0,078 | |
| n-Octen-2 | 38,888 | 38,677 | + 0,211 | |
| n-Octen-3 | 38,999 | 38,677 | + 0,322 | |
| n-Octen-4 | 38,215 | 38,677 | — 0,462 | |
| n-Octen-4 (trans) | 39,039 | 38,677 | + 0,362 | |
| 6-Methylhepten-1 | 38,759 | 38,677 | + 0,082 | |
| 2-Methylhepten-3 | 39,041 | 38,677 | + 0,364 | |
| n-Nonen-1 | 43,390 | 43,295 | + 0,095 | |
| n-Decen-5 (cis) | 48,239 | 47,913 | + 0,326 | |
| n-Decen-5 (trans) | 48,388 | 47,913 | + 0,475 | |
| n-Undecen-1 | 52,654 | 52,531 | + 0,125 | |
| 3-Methylhepten-3 | 38,845 | 38,677 | + 0,168 | *Boord*[22] |
| n-Nonen-1 | 43,495 | 43,295 | + 0,200 | *Schmidt*[33] |
| n-Decen-1 | 48,192 | 47,913 | + 0,279 | „ |
| n-Undecen-1 | 52,776 | 52,531 | + 0,245 | „ |

Tabelle 3. Ramanspektren.

*n-Hepten-1* (Frn. 4).

248 (1), 308 (1), 336 (4), 367 (1), 384 (2), 414 (1), 435 (3), 496 (0), 550 (0), 586 (0), 634 (3), 678 (0), 759 (1), 836 (5), 864 (1), 911 (5), 932 (3), 963 (1) *d*?, 998 (2), 1032 (3), 1065 (4), 1077 (4), 1109 (3), 1213 (3), 1272 (1), 1299 (7), 1417 (5), 1440 (5), 1460 (4), 1642 (7), 2732 (3), 2854 (4), 2880 (4), 2903 (4), 2931 (3), 2961 (1), 2999 (4), 3082 (4).

*n-Octen-1* (Frn. 5).

165 (4), 289 (7), 362 (4), 405 (2), 437 (5), 498 (0), 557 (0), 638 (4), 760 (1), 815 (5), 852 (4), 867 (4), 887 (5), 912 (7), 998 (1), 1019 (2), 1064 (4), 1081 (7), 1112 (5), 1200 (2), 1218 (2), 1259 (2), 1298 (18), 1366 (1), 1415 (9), 1439 (15), 1456 (12), 1641 (16), 2722 (1), 2848 (18), 2890 (20), 2931 (18), 2960 (6), 2998 (15), 3078 (10).

*6-Methylhepten-1* (Frn. 6).

288 (3), 347 (1 *b*), 297 (5), 425 (3), 473 (0), 527 (00), 641 (2), 691 (0), 740 (2), 810 (8), 846 (1), 879 (1), 911 (5), 952 (5), 993 (1), 1057 (1 *b*), 1124 (4 *b*), 1170 (3), 1216 (3 *b*), 1243 (00), 1293 (10 *b*) *d*, 1334 (3), 1415 (4), 1441 (8), 1464 (8), 1642 (12), 2723 (1), 2846 (7), 2872 (20), 2883 (8), 2929 (8), 2962 (10), 3000 (9), 3081 (6).

*n-Octen-3* (Frn. 5).

215 (1), 290 (1), 322 (5), 405 (2), 473 (1), 513 (1), 597 (1), 715 (0), 779 (0), 826 (9), 877 (5), 897 (6), 928 (1), 970 (10), 1022 (2), 1061 (11), 1072 (11), 1102 (6), 1148 (1), 1204 (2), 1240 (4), 1266 (12), 1300 (9), 1440 (18), 1459 (14), 1659 (20), 1675 (6), 2727 (2), 2855 (13), 2876 (17), 2909 (13), 2936 (20), 2968 (14), 3004 (8).

*2-Methylhepten-3* (Frn. 4).

206 (2), 292 (5), 337 (3), 387 (4), 455 (2), 524 (2), 601 (2), 686 (0), 743 (1), 764 (3), 820 (10), 866 (5), 893 (6), 920 (4), 954 (7), 974 (4), 1046 (4), 1099 (8),

1166 (3), 1218 (2), 1257 (10), 1300 (12), 1382 (0), 1443 (17), 1461 (17), 1660 (16), 1671 (12), 2743 (1), 2847 (3), 2871 (20), 2905 (11), 2935 (11), 2964 (18), 3000 (5).

*n-Octen-4* (II. Dest., Frn. 7).

230 (3), 307 (3), 360 (7), 422 (3), 448 (4), 488 (4), 533 (4), 591 (4), 704 (3), 755 (6), 773 (6), 857 (10), 881 (15), 897 (12), 973 (10), 1013 (1), 1042 (8), 1065 (3), 1096 (10), 1146 (2), 1169 (2), 1231 (6), 1256 (11), 1299 (9), 1348 (5), 1378 (1), 1447 (20), 1659 (20), 1675 (10), 2729 (1), 2842 (2), 2865 (15), 2876 (20), 2905 (16), 2934 (15), 2962 (5), 3003 (4).

*n-Octen-4* (II. Dest., Frn. 6).

272 (1)?, 301 (2), 374 (2), 428 (1), 516 (1), 588 (1), 704 (0)?, 735 (2), 771 (3), 813 (0), 857 (6), 883 (7), 897 (7), 929 (0), 972 (4), 1009 (0), 1045 (5), 1064 (1), 1095 (6), 1151 (0)?, 1231 (2), 1255 (8), 1295 (5), 1337 (1), 1448 (12), 1654 (8), 1666 (7), 2734 (3), 2843 (8), 2870 (17), 2905 (13), 2935 (14), 2965 (12), 3005 (6).

*n-Octen-4* (II. Dest., Frn. 3).

295 (1), 370 (3), 418 (0), 485 (0), 531 (0), 701 (0), 751 (1), 776 (1), 855 (6), 971 (3), 1006 (1), 1041 (5), 1063 (1), 1092 (8), 1181 (1), 1228 (2), 1253 (10), 1292 (6), 1328 (1), 1404 (0)?, 1436 (14), 1456 (14), 1652 (13), 1662 (13), 2733 (5), 2845 (10), 2873 (14), 2908 (11), 2936 (14), 2965 (10), 3006 (8).

*n-Octen-4* trans (Frn. 2).

223 (1), 306 (2), 330 (1), 379 (2), 432 (1), 481 (1), 530 (1), 704 (0), 755 (0), 779 (2), 859 (2), 896 (8), 966 (0), 1012 (1), 1043 (4), 1068 (2), 1097 (5), 1137 (0), 1164 (1), 1210 (1), 1230 (6), 1259 (1), 1289 (6), 1307 (3), 1336 (1), 1356 (1), 1386 (1), 1444 (9), 1461 (10), 1668 (14), 2736 (4), 2843 (8), 2875 (10), 2908 (18), 2937 (10), 2967 (6), 3006 (2).

Voraussage *n-Octen-4* cis + trans.

210 (2), 243 (0), 297 (2), 374 (6), 413 (3), 488 (3), 530 (2), 581 (1), 640 (0), 702 (1), 742 (2), 777 (3), 809 (2), 852 (10), 884 (12), 892 (12), 914 (1), 970 (5), 1023 (1), 1043 (8), 1095 (10), 1156 (1), 1220 (3), 1263 (10), 1294 (0,5), 1305 (6), 1376 (3), 1437 (15), 1457 (15), 1656 (13), 1571 (12), 2734 (4), 2845 (9), 2872 (14), 2909 (12), 2936 (14), 2966 (11), 3006 (7).

*n-Nonen-1* (Frn. 5).

233 (2), 260 (4), 277 (3), 323 (1), 347 (2), 402 (2), 436 (2), 478 (0), 513 (2), 547 (0), 586 (0), 633 (2), 687 (0), 756 (0), 788 (0), 826 (4), 843 (4), 892 (1), 911 (5), 939 (0), 992 (3), 1025 (3), 1058 (3), 1077 (4), 1115 (3), 1160 (0), 1205 (2), 1233 (1), 1285 (6), 1305 (6), 1416 (5), 1437 (6), 1452 (5), 1641 (6), 2730 (3), 2852 (5), 2877 (4), 2902 (4), 2930 (3), 2963 (1), 2999 (1), 3079 (4).

*n-Decen-5* cis (Frn. 2).

256 (3 *b*), 297 (3 *b*), 355 (1), 396 (6 *b*), 440 (1), 490 (2), 524 (2), 593 (1), 706 (1), 744 (1), 789 (0), 822 (15), 837 (5), 876 (4), 895 (5), 940 (5), 971 (20), 1025 (0), 1057 (20), 1151 (1), 1233 (6), 1263 (15), 1298 (10), 1321 (1), 1355 (1), 1407 (1), 1436 (20), 1465 (15), 1653 (20), 2732 (6), 2852 (20), 2874 (20), 2906 (5), 2936 (5), 2961 (4), 3003 (6).

Voraussage *n-Decen-5* cis.

246 (2), 297 (3), 339 (5), 418 (3), 467 (2), 581 (1), 640 (0), 702 (1), 729 (0), 750 (2), 794 (0), 824 (7) *d*, 873 (3), 895 (5), 931 (3), 970 (6), 995 (0), 1014 (0), 1054 (7), 1104 (7), 1154 (1), 1221 (3) *d*, 1263 (10), 1292 (3), 1376 (3), 1437 (9), 1456 (8), 1656 (12), 2734 (3), 2855 (13), 2874 (15), 2909 (14), 2936 (11), 2962 (8), 3013 (7).

*n-Decen-5* trans (Frn. 4).

216 (1), 258 (3), 299 (4), 336 (1), 466 (0), 504 (1), 598 (0), 646 (1), 734 (0), 757 (1), 803 (1), 833 (8), 876 (2), 895 (4), 924 (1), 960 (3), 1003 (1), 1055 (8), 1101 (9), 1154 (1), 1213 (6), 1276 (15), 1306 (15), 1438 (18), 1455 (10), 1638 (0)?, 1667 (15), 2732 (3), 2848 (10), 2867 (12), 2896 (18), 2931 (14), 2959 (10), 2995 (5).

Voraussage *n-Decen-5* trans.

210 (3), 246 (2), 339 (5), 423 (2), 467 (2), 488 (3), 729 (0), 746 (2), 809 (2), 824 (7) *d*, 873 (3), 895 (5), 931 (3), 995 (0), 1023 (4), 1054 (7), 1104 (7), 1154 (1), 1221 (3) *d*, 1303 (9), 1376 (3), 1437 (9), 1456 (8), 1671 (10), 2734 (3), 2855 (13), 2874 (15), 2909 (14), 2936 (11), 2962 (8), 3001 (4).

*n-Undecen-1* (Frn. 5).

218 (4), 254 (3), 296 (1), 427 (4), 461 (0), 525 (1), 582 (0), 628 (2), 672 (0), 727 (0), 776 (1), 830 (2), 858 (1), 883 (2), 907 (4), 945 (0), 993 (1), 1035 (1), 1062 (4), 1080 (4), 1116 (3), 1166 (0), 1298 (9), 1415 (4), 1438 (6), 1456 (4), 1641 (9), 2722 (3), 2850 (5), 2888 (6), 2900 (6), 2931 (5), 2957 (2), 2998 (5), 3078 (3).

Übereinstimmung zeigt, während bei den disubstituierten Äthylenen die Situation noch durch die Möglichkeit der cis-trans-Isomerie erschwert wird. Die Zusammensetzung des bei der *Boord*schen Synthese entstehenden cis-trans-Gemisches ist möglicherweise weitgehend von nicht genau reproduzierbaren Synthesebedingungen abhängig. Immerhin kann bei n-Hexen-3 sehr gute Übereinstimmung mit den Werten von *Carr* und *Walter*[23] sowie von *Gibson*,[22] die auch nach der *Boord*schen Methode arbeiteten, festgestellt werden. Auch bei n-Octen-2 ist die Übereinstimmung mit zwei von den vier Werten *Boord*s gut, ebenso bei n-Octen-3, während bei dem nach der *Boord*schen Darstellungsweise synthetisierten n-Octen-4 auch nach zweimaliger Destillation die gefundenen Werte noch stark mit den Literaturangaben differieren. Bei 2-Methylhepten-3 ist die Übereinstimmung mit der allerdings vereinzelt dastehenden Literaturangabe (*Boord*) nicht besonders gut. Natürlich ist ein Vergleich mit nach derselben Darstellungsweise synthetisierten Präparaten nur von beschränktem Wert. Gegenüber den nach der Acetylenmethode dargestellten Olefinen liegen die Werte der nach *Boord* hergestellten etwas höher, als es der Zusammensetzung der geometrischen Isomeren entspräche, das ist aber wohl teilweise darauf zurückzuführen, daß die Hydrierung mit Raney-Nickel keine sehr reinen Olefine (cis) ergibt, wobei sich Verunreinigung mit gesättigtem Kohlenwasserstoff in niedrigen Werten auswirken würde.

Auch bei den nach der Acetylenmethode dargestellten Olefinen, n-Octen-4, n-Decen-5 cis und trans kann die Übereinstimmung mit den Werten *Campbell*s in Anbetracht der geringeren Trennwirkung unserer Kolonne — bei dieser

Darstellungsweise kommt wegen der Verunreinigung des Endproduktes mit dem entsprechenden Alkan und Alkin der Destillation besondere Bedeutung zu — als befriedigend bezeichnet werden.

Die Werte für die Molekularrefraktion (Tabelle 2) liegen bei den höheren $\alpha$-Olefinen erwartungsgemäß um ein geringes über den nach den *Eisenlohr*schen Daten errechenbaren theoretischen Werten. Die Differenzen, bezogen auf die aliphatische $CH_2$-Gruppe, 0,0156 (Octen-1), 0,0158 (n-Nonen-1), 0,0154 (n-Undecen-1), stimmen gut mit jenen überein, die von *Ceuterick*[35] und *Barbier* und *Hoffmann*[36] durch Messungen an den homologen Reihen der Methylketone (+ 0,021) und $\alpha$-Methylnitrile (+ 0,013) gefunden wurden. Ob die um geringes abweichenden Werte von n-Hexen-1 und n-Hepten-1 auf geringfügige Verunreinigungen oder auf die Diskontinuitäten bei Beginn einer homologen Reihe zurückzuführen sind, kann nicht ohne weiteres entschieden werden. Die Molekularrefraktion von 6-Methylhepten-1 ist erwartungsgemäß praktisch identisch mit demWert für n-Octen-1, und bei den übrigen Olefinen liegen in Übereinstimmung mit der Erfahrung bei den Acetylenen (*Auwers*[37]) die Werte um so höher, je weiter die Doppelbindung ins Innere der Kette rückt. Erwartungsgemäß liegt auch der Wert für trans-Decen-5 höher als der des cis-Isomeren. Deutlich fällt auch hier wieder der viel zu tief liegende Wert für n-Octen-4 (*Boord*, Frn. 7) heraus. Einem der Literatur entnommenen Wert von 3-Methylhepten-3 zufolge scheint eine Verunreinigung mit diesem Kohlenwasserstoff vom Standpunkt der Molekularrefraktion unwahrscheinlich. Die am Ende der Tabelle angeführten Werte, die aus den *Schmidt*schen Daten berechnet wurden, liegen auf Grund ihres hohen Brechungsexponenten ungewöhnlich hoch.

Tabelle 4. Linien, die nicht mit den theoretischen Erwartungen für n-Octen-4 übereinstimmen.

| Frn. 7 | Frn. 6 | Frn. 3 | Trans |
|---|---|---|---|
| 230 (3) | | | 223 (1) |
| | 272 (1)? | | |
| | | | 330 (1) |
| 360 (7) | | | |
| | 428 (1) | | 432 (1) |
| | 516 (1) | | |
| 755 (6) | | | 755 (0) |
| | 929 (0) | | |
| 1013 (1) | 1009 (0) | 1006 (1) | 1012 (1) |
| 1065 (3) | 1064 (1) | 1063 (1) | 1068 (2) |
| | | | 1137 (0) |
| 1169 (2) | | 1181 (1) | |
| 1231 (6) | 1231 (2) | | |
| 1348 | 1337 (2) | 1328 (1) | 1336 (1) |
| | | 1404 (0)? | 1356 (1) |

[35] Bull. Soc. chim. Belgique **45**, 545 (1936).
[36] Bull. Soc. chim. Belgique **45**, 565 (1936).
[37] Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1636 (1935).

## Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.

In den Fällen, bei denen durch die Ramananalyse starke Verunreinigungen festgestellt werden konnten, z. B. n-Octen-4 nach beiden Darstellungsarten, konnte dieser Befund im Falle der nach *Boord* synthetisierten Proben durch die Messung der physikalischen Daten sowie durch den Destillationsverlauf eindeutig bestätigt werden. Im Falle des n-Octen-4 trans hingegen spricht zwar der Destillationsverlauf für eine Verunreinigung mit einer schwer abtrennbaren Substanz, die Werte für die reinste Fraktion liegen hingegen durchaus in dem zu erwartenden Bereich.

Die Aussage des Ramanspektrums basiert auf verschiedenen Fremdlinien, wobei besonders die Linie bei 1338, die bei allen vier Proben in stark wechselnder Intensität gefunden wurde, auf ein trisubstituiertes Äthylen, wahrscheinlich 3-Methylhepten-3, eventuell ein anderes verzweigtes Octen hinweist. Mit diesem speziellen Befund stehen allerdings die anderen physikalischen Daten nicht in Einklang, da sich trisubstituierte Äthylene im Gegensatz zu den gemessenen Werten durch einen besonders hohen Brechungsexponenten auszeichnen. Der bei dem *Boord*schen Produkt besonders tief liegende Wert der Molekularrefraktion würde überhaupt für eine nicht aus Octen bestehende Verunreinigung sprechen. Eine Verunreinigung durch ein trisubstituiertes Äthylen ist auch unwahrscheinlich, weil sich gerade die Synthese dieses Olefintypus mittels der *Boord*schen Methode als praktisch undurchführbar erwiesen hat. Wenn also bei der Synthese der Ausgangssubstanz, n-Valeraldehyddiäthylacetal, eine, bei einer *Grignard*-Reaktion unwahrscheinliche, stark Umlagerung eingetreten wäre, so hätte sich das wahrscheinlich noch immer nicht in einer so starken Verunreinigung des Endproduktes mit 3-Methylhepten-3 ausgewirkt, wie man es dem Spektrum nach annehmen müßte. Will man also den Charakter von 1338 als Fremdlinie aufrechterhalten, so bliebe nur die Erklärung einer besonders leichten Isomerisierbarkeit von n-Octen-4 unter den Bedingungen der *Boord*schen Synthese. Bei n-Octen-4 trans könnte die hier abweichend von den übrigen Olefinen erfolgte Säurebehandlung (s. frühere Mitteilung[16]) verantwortlich gemacht werden.

Bei den nach der Allylbromidmethode dargestellten Olefinen haben sich in manchen Fällen schwache Linien in den Spektren gefunden, die auf eine eventuelle Verunreinigung mit verzweigten $\alpha$-Olefinen hindeuten. Gegebenenfalls dürfte es sich hierbei um eine Verunreinigung vom Ausgangsmaterial her handeln, da eine Isomerisierung erfahrungsgemäß auch von einer Verlagerung der Doppelbindung, die in den Spektren leicht festzustellen gewesen wäre, begleitet ist. Bei den geringen Unterschieden der entsprechenden Olefine in ihren übrigen physikalischen Daten konnte sich eine geringfügige Verunreinigung bei deren Messung

nicht eindeutig auswirken. Jedenfalls konnte der sichere Beweis erbracht werden, daß entgegen der Behauptung von *Asinger*[6] mit der Allylbromidmethode $\alpha$-Olefine dargestellt werden können, die innerhalb einer Fehlergrenze von rund 1% frei von $\beta$-Isomeren sind. Auch für eine Verunreinigung des n-Hepten-1 mit Allylbromid, die unter Umständen wegen des nahe liegenden Siedepunktes zu befürchten gewesen wäre,[16] ergaben sich aus dem Spektrum keine Anhaltspunkte.

Bei den Spektren der nach der Acetylenmethode dargestellten Olefine ist zunächst festzustellen, daß sich eine Verunreinigung mit entsprechendem Alkan oder Alkin in keinem Fall nachweisen ließ. Besonders die Dreifachbindung hätte sich schon bei geringen Mengen (1%) bemerkbar machen müssen. Hingegen konnten bei n-Decen-5 trans einige schwache Linien verzeichnet werden, die auf eine eventuelle geringfügige Verunreinigung mit n-Decen-1 hindeuten. Eine Isomerisierung eines Olefins in dieser Richtung ohne dem Auftreten verzweigter Zwischenprodukte in wesentlich höheren Konzentrationen widerspricht nun allen Erfahrungen über die Lage des Isomerengleichgewichts, andererseits ist gerade die Aussage über die endständige Doppelbindung die sicherste der Ramananalyse. Das Ausgangsmaterial kann in diesem Fall unmöglich für das Auftreten solcher Isomeren verantwortlich gemacht werden. Die Arbeiten von *Faworsky*[38] über den Einfluß alkoholischer KOH auf Acetylene deutet darauf hin, daß auch hier die Gleichgewichtslage ähnlich der bei den Olefinen ist. Hingegen scheint mittels Natrium (*Faworsky*[39]) und Natriumamid (*Bourguel*[40]) eine Verschiebung der Dreifachbindung nach außen, unter Beibehaltung der geraden Kette — über das Natriumacetylid —, möglich zu sein, und eine solche wäre auch unter den Synthesebedingungen denkbar.

Sollten die bei n-Decen-5 cis im Ramanspektrum auftretenden Anzeichen für Verunreinigung mit verzweigtem Olefin sich als stichhaltig erweisen, was erst bei besserer Kenntnis der in Betracht kommenden Spektren geklärt werden kann, so könnte man auf eine schwache isomerisierende Wirkung des Raney-Nickels schließen.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß auf Grund der übereinstimmenden Aussage von Ramanspektren, Dichten und Brechungsexponenten der Schluß gezogen werden kann, daß alle drei der angewandten Darstellungsweisen für Olefine, *Boord*sche, Acetylen- und, entgegen anderweitigen Behauptungen auch Allylbromidmethode, bei entsprechender Fraktionierung im allgemeinen weitgehend isomerenfreie Produkte ergeben. Der eine Ausnahme bildende Fall des n-Octen-4 bedarf noch einer weiteren Klärung.

[38] J. prakt. Chem. **37**, 392 (1888).
[39] J. Soc. physikochim. Russ. **19**, 427 (1887).
[40] Ann. Chimie (10) **3**, 205 (1925).

# Absorptionsspektrographische Studien an l-Ascorbinsäure I.*

Von

**E. Schauenstein**

(unter experimenteller Mitarbeit von **Inge Ochsenfeld-Lohr, Helga Puxkandl** und **Margret Stampfer**).

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 9 Abbildungen.

*(Eingelangt am 6. März 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 11. März 1948.)*

In den vorliegenden Untersuchungen soll im 1. Teil die Einwirkung verschiedener Oxydationsmethoden auf Ascorbinsäure absorptionsspektrographisch eingehend studiert werden, um zu möglichst quantitativen Aussagen über die Absorptionseigenschaften des reversiblen Oxydationsproduktes der Ascorbinsäure, der sogenannten Dehydroascorbinsäure zu kommen. Diese Aufgabe erscheint schon deshalb reizvoll, weil über das Absorptionsspektrum dieses interessanten Stoffes in der Literatur nur äußerst spärliche Angaben zu finden sind.

Die Messung der Eigenabsorption von Dehydroascorbinsäure läßt aber auch Einblicke in den Ablauf der vor allem biologisch wichtigen Autoxydation der Ascorbinsäure erwarten (2. Teil). Solche Prozesse wurden bisher im überwiegenden Maße mit Methoden untersucht, die lediglich auf das Reduktionsvermögen von Ascorbinsäure ansprechen und aus diesem Grunde keine tiefergehende Kenntnis der Vorgänge vermitteln.

Mit den im ersten und zweiten Teil gewonnenen Resultaten sollen schließlich die Grundlagen für eine weitgehend spezifische und neuartige Erkennungs- bzw. quantitative Bestimmungsmethodik der Ascorbinsäure entwickelt werden.

---

* Vgl. hierzu *E. Schauenstein*, Chemie **56**, 156 (1943) bzw. *R. Czmiel, W. Halden* und *E. Schauenstein*, Naturwiss. **30**, 586 (1942). — Eine Zusammenfassung der vorliegenden Arbeit erschien bereits in dieser Zeitschrift [Mh. Chem. **78**, 415 (1948)] als vorläufige Mitteilung.

Zunächst sei kurz das Wesentlichste zur Beschreibung der Aufnahmemethodik und Definition der Meßgrößen gesagt.

Wir arbeiteten ausschließlich nach dem Verfahren mit Vergleichsspektren und zentrisch in den Strahlengang eingeschalteten, rotierenden Sektorblenden, wie es in der Literatur bereits ausführlich beschrieben worden ist.[1] Die Auswertung der Doppelspektren erfolgte durchwegs subjektiv im Meßprojektor nach *Scheibe-Fuess*. Als photographisches Aufnahmematerial wurden Agfa-„Mikro"- bzw. Agfa-„Ultraviolett"-Platten 9 × 12 cm, als Lichtquelle ein kondensierter Wolframfunke verwendet. Die Fehlergrenze der Aufnahmemethodik betrug ± 2,6%, das ist der bei diesem Verfahren durchaus übliche Wert.

Wir bezeichnen nun mit der Extinktion $E$ den dekadischen Logarithmus des Verhältnisses $\frac{\Phi_i}{\Phi_e}$, wobei $\Phi_i$ die Intensität des ein- und $\Phi_e$ die Intensität des austretenden Lichtstrahles bedeutet. Ferner ist der „Extinktionsmodul" $m = \frac{E}{d}$, also die auf die Einheit der Schichtdicke (1 cm) bezogene Extinktion, während $\varepsilon$, der „molare dekadische Extinktionskoeffizient", gegeben ist durch $\varepsilon = \frac{m}{c}$ ($c$ = Mole absorbierender Substanz/Liter Lösung). Zur graphischen Darstellung wird der Logarithmus des Extinktionskoeffizienten $\varepsilon$ gegen die Wellenzahl $\nu' \left(= \frac{1}{\lambda}\right)$ $mm^{-1}$ aufgetragen.

Das Absorptionsspektrum von Ascorbinsäure wurde bereits von einer Reihe von Autoren eingehend untersucht.[2]

Sie besitzt demnach bei $p_H$ 3 ein scharfes Absorptionsmaximum bei 4100 $mm^{-1}$, das der mit der Carbonylgruppe konjugierten Äthylenbindung zukommt.[3, 4]

In drei verschiedenen Verfahren wurde nun Ascorbinsäure einer Oxydation unterworfen, die – wie bei den zwei ersten Methoden in der Literatur angegeben wird – zur Bildung von Dehydroascorbinsäure führen sollen.

### 1. Oxydation mit p-Benzochinon.[5]
(Versuche mit *M. Stampfer*.)

Ascorbinsäure wird in wäßriger Lösung mit einer ätherischen Lösung von p-Benzochinon[5] geschüttelt und das gebildete Hydrochinon ausgeäthert; hierbei sollen 95% der Ausgangsmenge umgesetzt werden.

Nach dem erstmaligen, nach dreitägigem Schütteln (bei 20° C) erfolgten Abtrennen der ätherischen Phase erhält man die in Abb. 2 mit *1*

---

[1] *H. v. Halban, G. Kortüm* und *B. Szigethi*, Z. Elektrochem. **42**, 628 (1936).
[2] *H. Mohler*, Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung. Jena: Verlag G. Fischer. 1943.
[3] *H. Rudy*, Naturwiss. **24**, 497 (1936).
[4] *G. Scheibe*, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 594 (1925).
[5] *Mercks* Jahresber. **50**, 70 (1931).

bezeichnete Absorptionskurve der wäßrigen Lösung. Das Maximum bei 3470 $mm^{-1}$ läßt beim Vergleich mit der Wellenzahl des Hydrochinonmaximums (3480) erwarten, daß an der Absorption noch Hydrochinon wesentlich beteiligt ist, zumal dessen Absorptionsintensität ($\log \varepsilon_{max} = 3{,}45$), wie später ersichtlich werden wird, die der vermuteten Dehydroascorbinsäure um rund eine Zehnerpotenz übertrifft. Eine quantitative Auswertung ergab einen Gehalt von $\leqq 0{,}9\%$ Hydrochinon. Deshalb

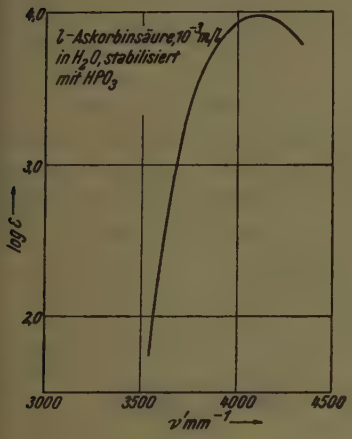



Abb. 1.

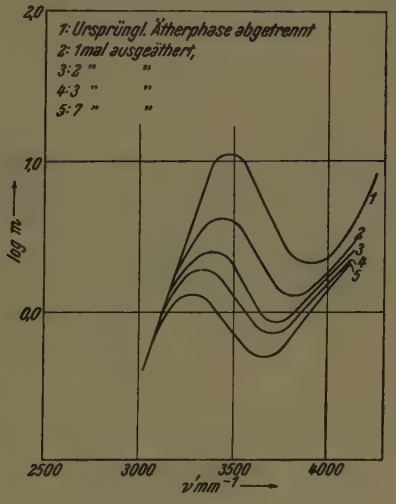



Abb. 2.

wurde die wäßrige Phase noch weiter ausgeäthert und nach dem Abtrennen der Ätherschicht die Absorption der gelblich gefärbten wäßrigen Phase gemessen (vgl. hierzu Abb. 2, Kurven *2* bis *5*). Das Maximum verschiebt sich nach längeren Wellen bei gleichzeitiger Extinktionserniedrigung und bleibt nach der siebenten Ausschüttelung bei $\log m = 0{,}102$ und $\nu' = 3300\ mm^{-1}$ (Abb. 3, Tabelle 1) konstant. Da die Oxydation sicher zu einem Gleichgewicht führt und außerdem nicht bekannt ist, ob beim Ausäthern nicht auch Dehydroascorbinsäure teilweise aus der wäßrigen Lösung entfernt wird, kann zunächst nur die Wellenzahl, nicht aber der Extinktionskoeffizient $\varepsilon$ des Spektrums des Oxydationsproduktes der Ascorbinsäure ausgemessen werden.

## 2. Oxydation mit Wasserstoffperoxyd.

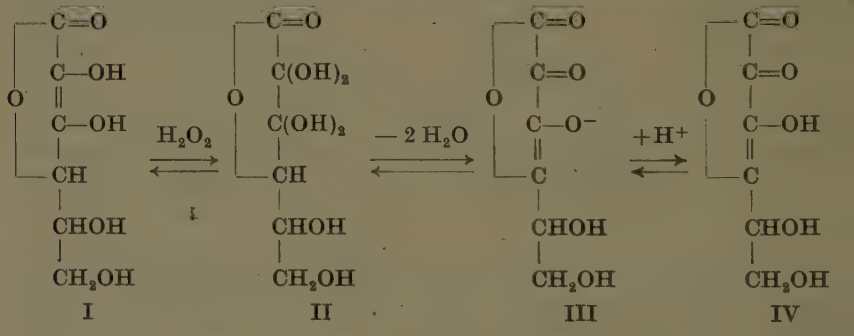
Diese Oxydation von Ascorbinsäure wurde von *Ghosh* und *Rhakshit*[6] zur Herstellung reiner wäßriger Lösungen von Dehydroascorbinsäure

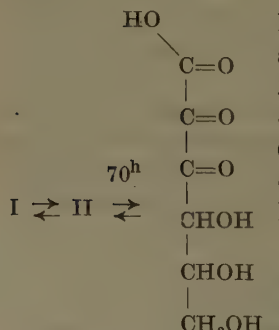
[6] *J. C. Ghosh* und *P. C. Rhakshit*, Biochem. Z. **299**, 401 (1938).

Tabelle 1.

| | Absorptionsmaximum der wäßrigen Phase | |
|---|---|---|
| | $m_{max}$ | $\nu_{max}\,mm^{-1}$ |
| Nach Abtrennen der ursprünglichen Ätherschicht ..... | 10,79 | 3470 |
| 1mal ausgeäthert ..... | 3,98 | 3440 |
| 2 „ „ ..... | 2,40 | 3400 |
| 3 „ „ ..... | 1,81 | 3350 |
| 4 „ „ ..... | 1,54 | 3300 |
| 5 „ „ ..... | 1,29 | 3300 |
| 6 „ „ ..... | 1,26 | 3300 |
| 7 „ „ ..... | 1,26 | 3300 |

angewendet, um daran die physikalischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften von Dehydroascorbinsäure exakt studieren zu können, da die Lösungen als frei von störenden Stoffen angesehen werden konnten. Die durch kolloidales Platin katalysierte Einwirkung von $H_2O_2$ auf Ascorbinsäure wird von den Autoren folgendermaßen interpretiert:




Der Vorgang wird nach 5 Stunden als vollständig abgeschlossen betrachtet, worauf die vollständige Zersetzung des $H_2O_2$ schließen ließ. Da das $p_H$ der Lösung praktisch konstant blieb, nehmen *Ghosh* und *Rhakshit* eine teilweise Dissoziation des gebildeten Produktes nach vorhergehender Dehydratisierung an (II ⇄ III).

Beim Altern der Lösung (nach etwa 3 Tagen) schließen *Ghosh* und *Rhakshit* auf Grund polarimetrischer Messungen, des unveränderten $p_H$-Wertes der Lösung und aus einer „der Ascorbinsäure ziemlich ähnlichen Absorptionsbande", daß im Endstadium II in ein entsprechend auf die Seite von IV verschobenes Gleichgewicht eintritt (II ⇄ IV).

Dagegen nahm *Herbert*[7] in beispielsweise mit Jod oxydierten Ascorbinsäurelösungen die Gleichgewichte I $\rightleftarrows$ II $\rightleftarrows$ V (s. S. 490) an. Für das Vorliegen von V führt er insbesondere eine selektive Bande bei 2900 Å an. Man erkennt aus den geschilderten Verhältnissen eine beträchtliche Divergenz der von den Autoren bezüglich der Oxydation von Ascorbinsäure vertretenen Ansichten.

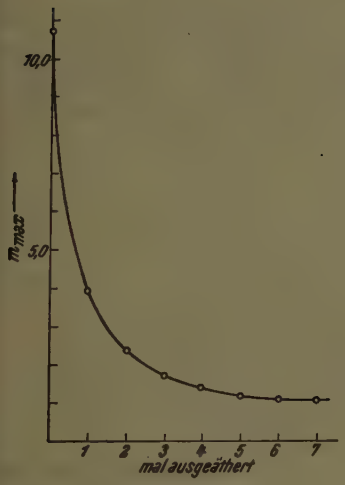



Abb. 3.

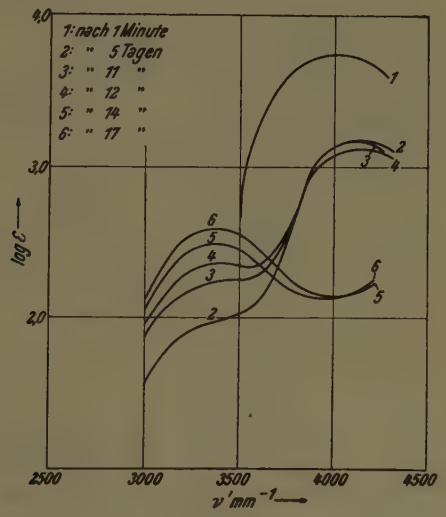



Abb. 4.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen zeigten nun folgendes Bild: Behandelt man eine an Ascorbinsäure 0,01- bis 0,001 molare Lösung in Wasser mit $H_2O_2$ in etwa der doppelten Menge, als theoretisch berechnet, in Gegenwart einer Spur von Platinschwarz, so beginnt lebhafte Gasentwicklung, die Lösung bleibt rund 100 Stunden lang farblos und färbt sich dann schwach gelb (20° C). Die in bestimmten Zeiten gemessene UV-Absorption ergab die in Abb. 4 und Tabelle 2 dargestellten Resultate, die die Angaben und Folgerungen von *Ghosh* und *Rhakshit* nur teilweise bestätigen.

Man erkennt, daß zunächst ganz allgemein die Reaktion weder nach 5 Stunden noch nach 70 Stunden beendet ist, sondern sich über einen Zeitraum von insgesamt 17 Tagen erstreckt. Innerhalb der ersten 90 Stunden sinkt das Absorptionsmaximum der Ascorbinsäure von $\log \varepsilon = 3{,}98$ auf $\log \varepsilon \simeq 3{,}0$, das ist auf rund 13% der Anfangsintensität ab, ohne daß sonstige Veränderungen im Spektrum wahrzunehmen wären. Nach 93 Stunden beginnt im Gebiet von zirka 3400 mm$^{-1}$ eine schwache Inflexion aufzutreten, die nun ständig an Intensität zunimmt, wobei

[7] *R. W. Herbert*, J. chem. Soc. London **1933**, 1270.

die Extinktion bei 4100 $mm^{-1}$ so lange auf $\log \varepsilon \simeq 3{,}0$ konstant bleibt, bis die Intensität des neuen niederfrequenten Maximums mehr als die Hälfte der schließlichen Endabsorption erreicht hat. Hierauf sinkt die Absorption bei 4100 $mm^{-1}$ rasch auf den Endwert ($\log \varepsilon = 2{,}15$) ab, während sich das neue Band seinerseits dem Endwert von $\log \varepsilon = 2{,}58$ nähert.

Tabelle 2.

| Hauptband $\nu'_{max} = 4100\ mm^{-1}$ | | Zeit | II. Band $\nu'_{max} = 3370\ mm^{-1}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\log \varepsilon_{max}$ | $\varepsilon_{max}$ | | $\log \varepsilon_{max}$ | $\varepsilon_{max}$ | % Endkörper |
| 3,98 | 9550 | 0′ | — | — | |
| 3,73 | 5370 | 1′ | — | — | |
| 3,38 | 2400 | 30′ | — | — | |
| 3,28 | 1905 | 8h | — | — | |
| 3,15 | 1413 | 25h | — | — | |
| 2,98 | 955 | 93h | Erste Andeutung | | < 5 |
| 3,15 | 1413 | 125h | 1,92 | 83 | 21,9 |
| 3,15 | 1413 | 148h | 1,99 | 98 | 25,7 |
| 3,15 | 1413 | 11 Tage | 2,26 | 182 | 47,9 |
| 3,15 | 1413 | 12 „ | 2,37 | 234 | 61,5 |
| 2,15 | 141 | 14 „ | 2,46 | 288 | 75,9 |
| 2,13 | 135 | 17 „ | 2,58 | 380 | 100 |

Man ersieht daraus, daß die Reaktion über ein Zwischenstadium verläuft, das dem Spektrum nach sehr gut als ein Gleichgewicht II $\rightleftarrows$ IV $\rightleftarrows$ III im Sinne von *Ghosh* und *Rhakshit* angesehen werden könnte und in dem der Anteil der Formen IV und III zusammen etwa 13% der ursprünglich vorhandenen, bei 4100 $mm^{-1}$ absorbierenden Moleküle ausmacht, während der Rest im untersuchten Spektralbereich nicht absorbiert, was auf II schließen läßt. In der nun folgenden, von *Ghosh* und *Rhakshit* nicht mehr untersuchten Reaktionsphase wird aus dem Zwischengleichgewicht II $\rightleftarrows$ IV $\rightleftarrows$ III der Endkörper gebildet, und zwar zunächst überwiegend aus der im Überschuß vorhandenen Form II. Erst im letzten Stadium wandeln sich dann auch IV bzw. III in den Endkörper um, der — in eindeutigem Gegensatz zu den Angaben von *Ghosh* und *Rhakshit* — ein von der Ascorbinsäure sehr beträchtlich verschiedenes Absorptionsspektrum besitzt. Der in erster Näherung gemeinsame Schnittpunkt der Absorptionskurven dieses zweiten Umwandlungsgleichgewichtes deutet — wie später noch (2. Teil) mathematisch bewiesen werden wird — darauf hin, daß der Endkörper in einem echten Gleichgewicht A bzw. A′ $\rightleftarrows$ B, also *ohne* ein weiteres Zwischenprodukt entsteht. Der schließlich gebildete Endstoff absorbiert fast genau bei der gleichen Wellenzahl wie das Endprodukt bei der Oxydation von Ascorbinsäure durch p-Benzochinon ($\nu' = 3370^{-1}$ mm). Er besitzt

sicherlich nicht mehr die Gruppierung $\diagdown C{=}C{-}C{=}O$. Da nun beispielsweise Diacetyl bei 3490 $mm^{-1}$, Acetylaceton aber erst bei 3610 $mm^{-1}$ absorbieren,[8] läßt die Absorptionslage des Oxydationsproduktes bei 3370 $mm^{-1}$ mit aller Wahrscheinlichkeit ein System von drei miteinander konjugierten $\diagdown C{=}O$-Chromophoren annehmen.

Das Ergebnis unserer Untersuchung der Oxydation von Ascorbinsäure durch Wasserstoffperoxyd, wonach diese Reaktion zu einem relativ sehr stabilen, tagelang beständigen Zwischenzustand führt, erscheint auch biologisch sicher interessant. Spielt doch die Einwirkung von $H_2O_2$ (gebildet unter der Einwirkung der Ascorbinsäureoxydase) auf Ascorbin-

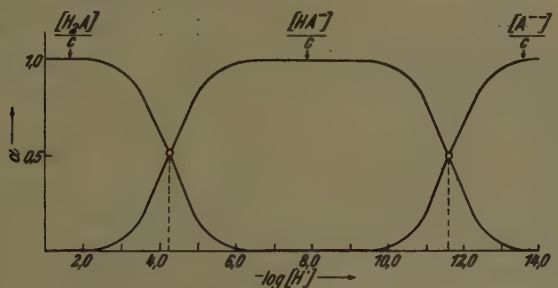



Abb. 5.

säure, wobei über ein Flavonderivat tatsächlich Dehydroascorbinsäure entsteht, bei der biologischen Oxydation eine entscheidende Rolle (*A. Szent-Györgyi*).

In diesem Zusammenhang scheint es auch interessant, die Absorption der beiden Ionen der Ascorbinsäure zu messen (Versuche mit *H. Puxkandl*).

Zunächst wurde nach dem von *Michaelis*[9] gegebenen Rechenansatz für die Dissoziation mehrbasischer Säuren der jeweils im Dissoziationsgleichgewicht vorhandene Bruchteil an undissoziierter Säure, ein- und zweiwertigem Anion in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration berechnet und in den Kurven der Abb. 5 dargestellt. Zur Durchführung der Rechnung benötigt man die Größe der beiden Dissoziationskonstanten. Die in der Literatur mitgeteilten Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Die Größe für $K_I$ wurde durch Leitfähigkeitsmessungen nochmals bestimmt; wir erhielten experimentell etwa das Mittel aus den Literatur-

[8] *K. Dimroth*, Angew. Chem. **52**, 545 (1939).

[9] *L. Michaelis*, Die Wasserstoffionenkonzentration, Bd. I. Berlin: Springer-Verlag. 1922.

werten und verwendeten für die Rechnung den eigenen Meßwert. $K_{II}$ wurde als Mittelwert zu $2{,}34 \cdot 10^{-12}$ angesetzt.

Tabelle 3.

| | *Birch* und *Harris*[10] | *Karrer* und *Schwarzenbach*[11] | *Ghosh* und *Rhakshit*[12] | Eigene Messung |
|---|---|---|---|---|
| $K_I$ ..... | $6{,}77 \cdot 10^{-5}$ | $4{,}10 \cdot 10^{-5}$ | $6{,}30 \cdot 10^{-5}$ | $5{,}06 \cdot 10^{-5}$ |
| $K_{II}$ ..... | $2{,}70 \cdot 10^{-12}$ | $1{,}63 \cdot 10^{-12}$ | $2{,}70 \cdot 10^{-12}$ | — |

Man erkennt die $p_H$-Bereiche, in denen jede der drei Dissoziationsstufen praktisch ausschließlich Träger der Lichtabsorption sein wird. Es sind die gleichen Bereiche, in denen *Carpéni*[13] seinerzeit fand, daß die Wellenlänge des Absorptionsmaximums, das sich bei Erhöhung des $p_H$-Wertes nach längeren Wellen verschiebt, praktisch konstant bleibt. $\left(\frac{d\lambda_{max}}{d_{pH}} = 0.\right)$ Somit darf die von uns neuerlich vermessene Absorptionskurve von Ascorbinsäure bei $p_H$ 1,0 (in Salzsäure-Glykokollpuffer) der undissoziierten Säure, die bei $p_H$ 8,0 (Primär-Sekundärphosphatpuffer) gemessene dem einwertigen und die bei $p_H$ 14,0 (in 1,0 n Natronlauge) erhaltene dem zweiwertigen Anion zugeordnet werden.

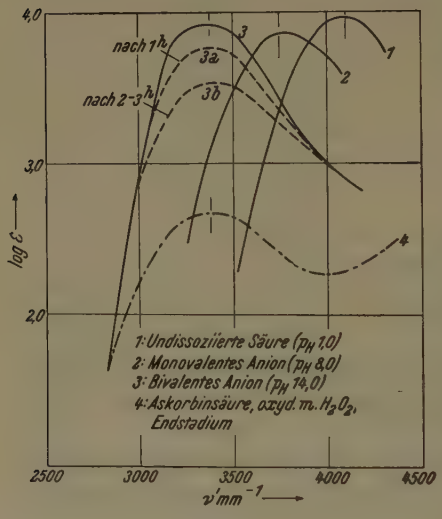
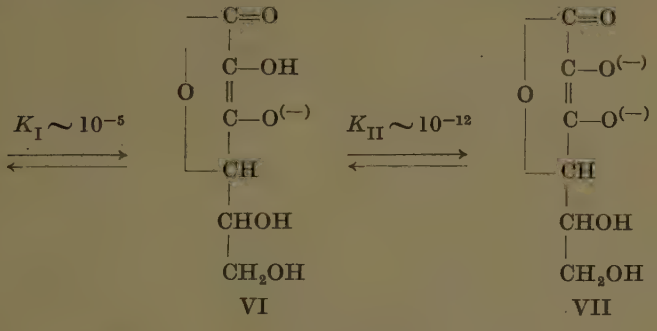



Abb. 6.

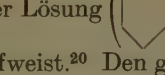
Abb. 6 veranschaulicht die bathochrome Wirkung der Ionisierung der beiden Hydroxyle an den Kohlenstoffatomen der Doppelbindung. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit Effekten, wie sie z. B. von *Ley* an Benzoylessigester[14] oder von *Pestemer* an Phenol[15] oder *Holiday* an Tyrosin[16] beobachtet wurden. — Die Rotverschiebung darf allgemein als Lockerung der $\diagdown C{=}C \diagup$-Bindung gedeutet werden und ist für den

[10] Biochemic. J. **27**, 595 (1933).
[11] Helv. chim. Acta **17**, 58 (1933).
[12] Biochem. Z. **289**, 395 (1936).
[13] *G. Carpeni*, Helv. chim. Acta **21**, 1031 (1938).
[14] *H. Ley*, Z. physik. Chem., Abt. A **94**, 424 (1920).
[15] *M. Pestemer* und *H. Flaschka*, Mh. Chem. **71**, 325 (1938).
[16] *E. R. Holiday*, Biochemic. J. **30**, 1803 (1936).

Übergang von der undissoziierten Säure zum einwertigen Anion fast genau gleich groß, wie für den Übergang vom ein- zum zweiwertigen Anion ($\Delta\nu' = 350\ mm^{-1}$). Daraus darf mit den von *Ghosh* und *Rhakshit* auf Grund polarimetrischer Messungen gewonnenen Aussagen geschlossen werden, daß auch bei der Ionisation des zweiten Hydroxyls der Endiolgruppe die Laktonstruktur erhalten bleibt. Somit darf die Konstitution der beiden Ionenformen der Ascorbinsäure folgendermaßen formuliert werden:




Für die Konstitution des bei der Oxydation mit $H_2O_2$ gebildeten Endproduktes mit dem Maximum bei $3370\ mm^{-1}$ ergeben sich hieraus folgende Gesichtspunkte:

Abb. 6 zeigt, daß die Wellenzahl des Maximums des bivalenten Anions bei noch kaum veränderter Extinktion identisch ist mit der Wellenzahl des Maximums des Oxydationsproduktes. Das bivalente Anion VII absorbiert also bereits im Spektralgebiet des Carbonylchromophors und erscheint somit als Zwischenzustand zwischen undissoziierter und oxydierter Säure.[17] Ein ganz ähnliches Verhalten fand z. B. auch *Großmann* bei Acetessigester.[18] Ferner besitzt das Brenzkatechin nach Messungen von *Saint-Maxen* und *Dureuil*[19] in alkalischer Lösung  ein Spektrum, das bereits den Typ des o-Chinons aufweist.[20] Den gleichen Effekt läßt übrigens auch Hydrochinon, nicht aber Resorzin beobachten.

[17] Das zweiwertige Anion ist dementsprechend gegen Oxydationseinflüsse empfindlicher als die beiden anderen Dissoziationsstufen. Wie die Kurven *3 b* und *c* der Abb. 6 zeigen, sinkt auch bei Verwendung von reinstem, luftfreiem Wasser als Lösungsmittel die Bande innerhalb weniger Stunden merklich ab.

[18] *P. Großmann*, Z. physik. Chem., Abt. A **109**, 304 (1924).

[19] *A. Saint-Maxen* und *E. Dureuil*, C. R. Acad. Sci. Paris **197**, 1411 (1933).

[20] Eine Parallelität zwischen l-Ascorbinsäure und Brenzkatechin, die chemisch in der beiden Stoffen gemeinsamen Dienolgruppe —C=C— zum
OH OH

Dadurch erscheint die Triketostruktur des bei der Oxydation mit $H_2O_2$ gebildeten Endproduktes zusätzlich belegt. Allerdings kann auch die Heranziehung des Absorptionsspektrums des bivalenten Anions die Frage nicht entscheiden, ob der Körper in der von *Herbert* angenommenen Form V oder mit unverändertem Laktonring, also gemäß Formel VIII, vorliegt, da der Brückensauerstoff die erste C=O-Gruppe gleich stark beeinflußt wie eine Hydroxylgruppe, worauf z. B. *Mohler*[2] hingewiesen hat.

VIII

In den folgenden Versuchen kann nun gezeigt werden, daß sich die oxydierte Form der Ascorbinsäure mit den drei C=O-Gruppen nicht nur bei tagelangem Stehen der Lösung, sondern schon in wenigen Minuten bilden kann.

### 3. Elektrochemische Oxydation.

(Versuche mit *I. Ochsenfeld-Lohr.*)

Unterwirft man in einem Tondiaphragma eine 0,001 m Lösung von Ascorbinsäure in 0,1 n HCl der anodischen Oxydation an einem Platinnetz, so tritt im Endstadium (bei 0,5 A und einer Klemmspannung von 10 bis 12 V nach 5 Min.) gleichfalls ein Oxydationsprodukt mit einem Absorptionsmaximum bei 3150 $mm^{-1}$ auf. Die Lösung ist schwach gelblich verfärbt. Der Extinktionskoeffizient im Maximum wurde durch eine Reihe von Messungen, die eine normale Streuung von $\pm$ 2,5% ergaben, zu log $\varepsilon_{max} = 2{,}56$ ($\varepsilon_{max} = 361{,}0$) bestimmt und unterscheidet sich damit nur um einen innerhalb der Fehlergrenze liegenden Betrag vom Extinktionskoeffizienten des Endproduktes bei der Oxydation mit Wasserstoff-

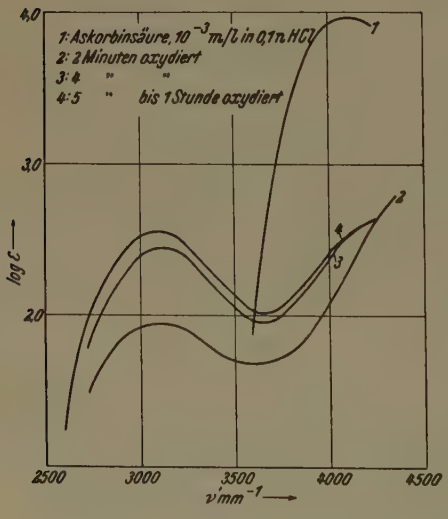



Abb. 7.

---

Ausdruck kommt, tritt aber auch in biologischer Hinsicht auffallend in Erscheinung. Bei der biologischen Oxydation der Pflanzen fungiert nämlich nicht Bernsteinsäure als Wasserstoffüberträger, sondern entweder Brenzkatechin oder l-Ascorbinsäure. In beiden Fällen treten Oxydasen (Metallproteide) auf, unter deren Einfluß beide Stoffe in die entsprechenden reversiblen Oxydationsformen (o-Chinon bzw. Dehydroascorbinsäure) übergeführt werden. Vgl. hierzu z. B. *W. Bladergroen*, Physikalische Chemie in Medizin und Biologie. Basel: Wepf und Cie. 1945.

peroxyd. Das wesentlich veränderte Lösungsmilieu bedingt eine geringfügige Verschiebung des Maximums, das als typisches C=O-Band gegen Lösungsmitteleffekte besonders empfindlich ist.[8] Interessanterweise tritt diese Verbindung nur in 0,1 n HCl auf, während elektrochemische Oxydationen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen in Schwefelsäure, Borsäure, Metaphosphorsäure, Ameisensäure, Glykokoll, Weinsäure, Oxalsäure lediglich ein Absinken der Hauptbande beobachten ließen. Nunmehr wurde die Reversibilität der oxydierten Ascorbinsäure zunächst dadurch untersucht, daß die elektrochemisch oxydierte salzsaure Lösung einer

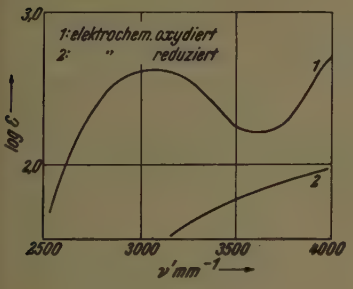



Abb. 8.

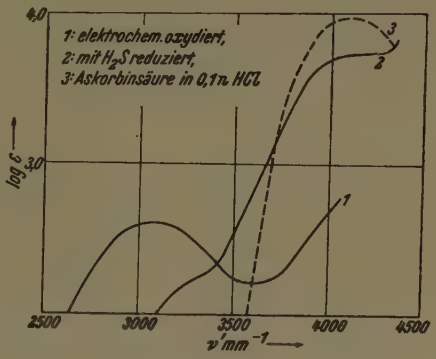



Abb. 9.

kathodischen Reduktion unterworfen wurde. Abb. 8 zeigt, daß dadurch das Ausgangssystem $\diagdown C{=}C{-}C{=}O$ nicht wieder hergestellt werden kann. Die Reduktion verläuft offenbar zu heftig und führt zu einer irreversiblen Veränderung des Moleküls und sicher nicht mehr zur Ausgangsform zurück. — Übrigens wurde die elektrochemische Reduktion von Dehydroascorbinsäure schon von *Günther*[21] versucht. Er erhielt in metaphosphorsaurer Lösung an Platin einen Körper, der auf Dichlorphenol-Indophenol und auf Methylenblau reduzierend wirkt. Damit ist allerdings nicht schlüssig bewiesen, ob dieser Stoff auch tatsächlich wieder Ascorbinsäure ist, da die Reaktion mit den genannten Stoffen völlig unspezifisch für Ascorbinsäure ist.

Wohl aber gelang es uns, durch Anwendung von Schwefelwasserstoff, sowohl das Maximum bei 3150 $mm^{-1}$ auf etwa 35% der ursprünglichen Höhe zu erniedrigen, als auch das Maximum bei 4100 $mm^{-1}$ wieder zu etwa 60 bis 65% der Anfangsextinktion zu erhalten. Das Ausmaß der Reduktion hängt außerordentlich empfindlich von der Reinheit des $H_2S$, des zum Vertreiben von $H_2S$ verwendeten Stickstoffes sowie des Lösungs-

[21] *E. Günther*, Biochem. Z. **314**, 277 (1943).

mittels ab; ferner ist auch die Geschwindigkeit des Arbeitens infolge der leichten Oxydierbarkeit von Ascorbinsäure durch Luftsauerstoff von Einfluß. Eine 100%ige Reversibilität konnte ohne Anwendung besonderer Methoden nicht erzielt werden. Es wäre nun denkbar, daß bei der Oxydation neben der Triketoform auch die hydratisierte Form II (vgl. S. 490 und 492) entsteht; in diesem Falle könnte nichts Sicheres darüber gesagt werden, ob beide Formen oder etwa nur eine von ihnen bei der Reduktion wieder Ascorbinsäure ergeben. Eine endgültige Klarstellung dieser Frage wird erst möglich, wenn das ultraviolette Absorptionsspektrum der Triketoform in einem Lösungsmittel gemessen werden konnte, das die Bildung einer hydratisierten Form mit Sicherheit ausschließen läßt. — Wie im 2. Teil näher ausgeführt werden wird, konnte jedoch (in metaphosphorsaurer Lösung) eine Oxydation von l-Ascorbinsäure beobachtet werden, bei der sich Ascorbinsäure praktisch quantitativ in die Triketoform umwandelt, die sich außerdem im Tierversuch als biologisch wirksam erwies. Damit darf man aller Wahrscheinlichkeit nach die durch elektrochemische Oxydation in salzsaurer Lösung erhaltene Triketoform als reversibel oxydierte Ascorbinsäure ansehen und ihr die Konstitutionsformel VIII zuteilen.

Herrn Prof. Dr. *W. Halden* sind wir für zahlreiche wertvolle Anregungen zu dieser Arbeit und für liebenswürdige Beistellung von Substanzen und Literatur, Herrn Prof. Dr. *O. Kratky* für das fördernde Interesse an unseren Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

# Über binäre flüssige Mischungen VI.

## Mischungswärmen, Molwärmen, Volumeffekte und Zustandsdiagramme von 1,2-Dichloräthan mit Benzol und n-Alkylbenzolen.

Von

**H. Tschamler.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

*(Eingelangt am 27. Februar 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 11. März 1948.)*

In Fortsetzung der begonnenen systematischen Untersuchung von binären flüssigen Mischungen über den gesamten Konzentrationsbereich wurde in dieser Arbeit 1,2-Dichloräthan (DCh) als gleichbleibende Komponente gewählt; dieser Stoff ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel (z. B. für Fette, Harze, Kautschuk usw.), so daß seine quantitative Charakteristik als Lösungspartner größeres, auch technisches Interesse besitzt.

Meßmethodik. Die Mischungswärmen und spezifischen Wärmen wurden in demselben Mischungskalorimeter und wie in Arbeit I[1] durchgeführt. Dasselbe gilt auch für die Dichtemessung und die Aufnahme der Erstarrungskurven. Die verwendeten Abkürzungen sind dieselben, wie in Arbeit I[1] angegeben.

Darstellung, Reinigung und physikalische Konstanten der verwendeten Reinstoffe.

*1,2-Dichloräthan.* Das käufliche Produkt „Merck p. A." wurde über $CaCl_2$ getrocknet und in einer 20-cm-Kolonne mit *Greiner-Friedrich*-Füllkörpern fraktioniert destilliert. Die Hauptfraktion hat die folgenden physikalischen Konstanten:

$M$ 98,97; Sdp. 83,1° C; Schmp. — 35,8° C ± 0,1°; $c_p^{21}$ 0,307 cal;
$d_{20}^{20}$ 1,2504 ± 0,0005; $n_D^{20}$ 1,44445 ± 0,00012;
$\varepsilon^{20}$ 10,55 ± 0,03 ($\lambda$ = 300 m); $\gamma^{20}$ 32,45 ± 0,15 dyn/cm;
$\eta^{20}$ 0,819 ± 0,002 c. P.

Das verwendete *Benzol* und die zur Verwendung kommenden *n-Alkylbenzole* sind dieselben Präparate, die für die Chlorexmischungen genommen wurden:

[1] *H. Tschamler*, Mh. Chem. 79, 162 (1948).

Für die Dichte des DCh und Benzols als $f(t)$ finden wir:
DCh: $d_t = 1{,}2777 - 0{,}00138 \cdot t$ (0° bis 50° C).
Benzol: $d_t = 0{,}8993 - 0{,}00104 \cdot t$ (0° bis 50° C).

## Versuchsergebnisse und deren Deutung.

### a) Die Mischungswärmen.

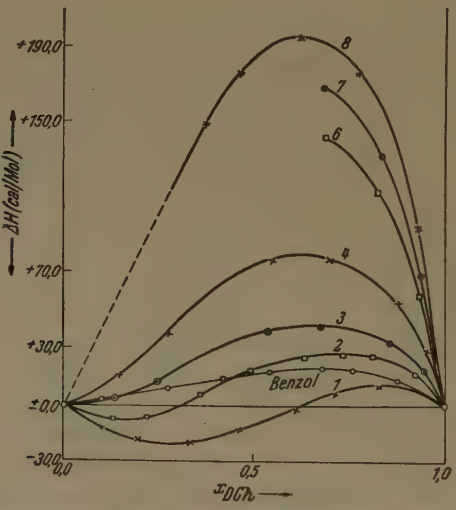



Abb. 1. Die Mischungswärmen $\Delta H$ von DCh mit Benzol und den verschiedenen n-Alkylbenzolen ($T$ = 21,5 bis 23,0° C).

Tabelle 1.

| Dichloräthan mit | $x_{DCh}$ 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Benzol ..... | + 3,0 | + 6,0 | + 9,5 | + 12,0 | + 15,5 | + 18,0 | + 19,0 | + 16,0 | + 11 |
| Toluol ..... | — 13,0 | — 20,0 | — 21,0 | — 16,0 | — 9,5 | — 2,5 | + 5,0 | + 9,0 | + 8 |
| Äthylbenzol .... | — 8,0 | — 8,5 | — 1,0 | + 9,5 | + 17,5 | + 24,0 | + 26,5 | + 26,0 | + 19 |
| n-Propylbenzol . | + 2,0 | + 8,0 | + 19,0 | + 29,5 | + 37,0 | + 41,0 | + 42,5 | + 38,5 | + 28 |
| n-Butylbenzol .. | + 9,5 | + 26,5 | + 44,0 | + 61,0 | + 73,0 | + 79,5 | + 79,5 | + 71,0 | + 49 |
| n-Hexylbenzol .. | | | | | | | + 140 | + 122 | + 83 |
| n-Heptylbenzol . | | | | | | | + 166 | + 144 | + 97 |
| n-Oktylbenzol .. | | | + 120 | + 157 | + 183 | + 194 | + 188 | + 169 | + 11 |

Abb. 1 enthält die Meßpunkte (die Nummer der Kurven ist die $C$-Zahl der normalen Seitenkette des betreffenden n-Alkylbenzols); Tabelle 1 gibt die aus den experimentell gefundenen Werten extrapolierten $\Delta H$-Werte für runde Molenbrüche $x_{DCh}$ wieder.

Allgemein stellen wir aus Abb. 1 fest, daß 1. nur die Kurve des Systems DCh—Benzol in ihrem Gesamtverlauf nicht zu den folgenden

Kurven paßt, 2. vom Toluolsystem angefangen die $\Delta H$—$x$-Kurven in ihrer Gesamtheit immer stärker endotherm werden, 3. auf der DCh-*reichen* Seite bei *allen* Systemen endotherme Mischungswärmen — monoton mit der Länge der Kette steigend — auftreten und daß aber 4. auf der DCh-*armen* Seite das System DCh—Toluol schwach exotherm ist, von da ab aber jede $CH_2$-Gruppe eine deutliche Abschwächung des exothermen bzw. Verstärkung des endothermen Charakters bedingt.

Die Mischungswärme *des Systems DCh—Benzol* ist im gesamten Konzentrationsbereich sehr schwach, aber deutlich endotherm, wobei zwischen $x_{DCh} = 0{,}1$ und 0,2 ein Inflexionspunkt möglich erscheint. In diesem Falle würde eine ähnliche Kurvenform wie bei den folgenden Systemen angedeutet sein. Die $\Delta H$—$x$-Kurve ist unsymmetrisch; $\Delta H_{max} = +\ 19{,}0$ cal/Mol liegt bei $x = 0{,}67$.

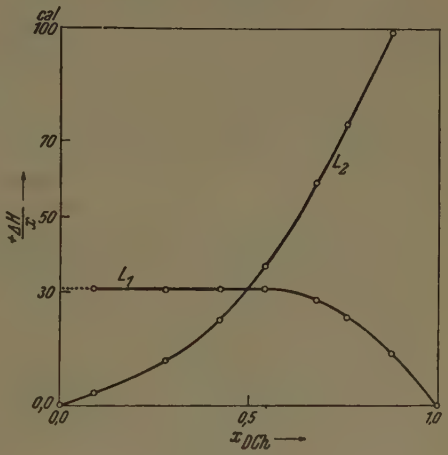



Abb. 2.

Dieses System wurde auch von anderen Verfassern untersucht. *A. Schulze* und *F. Hock*[2] geben $\Delta H = 0$ (ohne Versuchsangaben) an und meinen, es dürfte auch keine Wärmetönung auftreten, da die von ihnen beobachtete Totaldruckkurve zwischen + 8,75° C und 95° C linear verläuft. *E. Baud*[3] findet bei 15 bis 20° C für $x_{DCh} = 0{,}740$ ein $\Delta H = +\ 17{,}5$ cal/Mol (eigener Wert: + 18,0 cal). *R. Kremann*[4] gibt für $x_{DCh} = 0{,}5$ ein $\Delta H = +\ 10{,}6$ cal/Mol an (eigener Wert: + 15,5 cal). *O. Faust*[5] findet bei 20° C *keine* Mischungswärme. Schließlich stellen *W. A. Kirejew*, *Bykow* und *Chodortschenko*[6] fest, daß eine Mischungswärme auftritt (Originalliteratur nicht zugänglich).

Nach unseren Erfahrungen bedeutet das „Nichtauftreten" einer Mischungswärme bei diesem System nur, daß zu unempfindlich gearbeitet wurde.

Die Unsymmetrie des Systems kommt besonders deutlich im Verlauf der integralen Lösungswärmen $L_1$ und $L_2$ (s. Abb. 2) zum Ausdruck. $L_1$ ist von der kleinsten DCh-Konzentration bis über $x_{DCh} = 0{,}5$ praktisch konstant, während $L_2$ — die Lösungswärme des Benzols in der

---

[2] Z. physik. Chem. **86**, 446 (1914).
[3] Bull. Soc. chim. France (4) **17**, 329 (1915).
[4] *R. Kremann*, Eigenschaften binärer Flüssigkeitsgemische, S. 64. 1916.
[5] Z. physik. Chem. **113**, 483 (1924).
[6] Chem. Zbl. **1939 II**, 831.

Dipolflüssigkeit DCh — im Grenzfall $x_B \to 0$ viel höher ist und mit wachsendem $x_B$ schon bald rasch abfällt. Hiernach bewirken kleine Mengen Benzol im Dipolstoff DCh sehr starke endotherme Effekte, während sich wenig DCh in viel Benzol fast indifferent auflöst. Für $L_1$ läßt sich ein Grenzwert für $x_1 \to 0$ extrapolieren; für $L_2$ und $x_2 \to 0$ wären (vgl. Abb. 2) weitere Messungen nötig.

Die Mischungswärmekurven der Systeme *DCh—Toluol* und *DCh—Äthylbenzol* sind noch durch einen exotherm-endothermen Verlauf gekennzeichnet. Das Minimum des exothermen Kurvenstückes rückt von $x_{DCh} = 0{,}28$ beim Toluolsystem nach $x_{DCh} = 0{,}16$ beim Äthylbenzolsystem; das endotherme Maximum von $x_{DCh} = 0{,}85$ nach $x_{DCh} = 0{,}73$. Der Nullpunkt der $\Delta H$-Kurve liegt beim Toluolsystem bei $x_{DCh} = 0{,}64$, beim Äthylbenzolsystem bei $x_{DCh} = 0{,}31$.

Die Mischungswärmen des DCh—Toluol-Systems wurden auch von E. *Baud*[3] gemessen (Versuchstemperatur: 15° bis 20° C); *Baud* fand denselben Kurvenverlauf wie wir, auch die Absolutwerte stimmen mit unseren gut überein.

Die Kurven von *DCh—n-Propylbenzol* und *DCh—n-Butylbenzol* sind *durchwegs* endotherm und weisen deutliche Inflexionspunkte auf (s. Abb. 1). Die $\Delta H_{max}$ nehmen ständig zu und verschieben sich weiter in den Bereich größerer Kw.-Konzentrationen.

Aus Mangel an den reinen Kohlenwasserstoffen konnten die Systeme *DCh—n-Hexylbenzol*, *DCh—n-Heptylbenzol* und *DCh—n-Oktylbenzol* nicht über den gesamten Mischungsbereich untersucht werden, jedoch ist auch so gut zu ersehen, daß der positive Wärmebedarf von System zu System größer wird und die $\Delta H_{max}$-Punkte sich weiter in den Bereich größerer Kohlenwasserstoffkonzentrationen verschieben.

### b) Die Molwärmen.

Tabelle 2. Die spezifischen Wärmen $c_p$ (bei 21 bis 23° C) der einzelnen Systeme für runde Molenbrüche $x_{DCh}$.

| Dichloräthan mit | $x_{DCh}$ | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 |
| Benzol ..... | 0,410 | 0,396 | 0,385 | 0,373 | 0,363 | 0,353 | 0,342 | 0,332 | 0,322 | 0,314 | 0,30 |
| Toluol ..... | 0,416 | 0,399 | 0,387 | 0,378 | 0,368 | 0,359 | 0,352 | 0,345 | 0,337 | 0,326 | 0,31 |
| Äthylbenzol ..... | 0,419 | 0,405 | 0,394 | 0,388 | 0,380 | 0,371 | 0,359 | 0,348 | 0,335 | 0,322 | 0,30 |
| n-Propylbenzol .. | 0,423 | 0,419 | 0,412 | 0,402 | 0,390 | 0,378 | 0,365 | 0,352 | 0,338 | 0,324 | 0,30 |
| n-Butylbenzol ... | 0,426 | 0,416 | 0,410 | 0,401 | 0,392 | 0,381 | 0,370 | 0,357 | 0,342 | 0,326 | 0,30 |
| n-Hexylbenzol .. | 0,430 | | | | | | 0,364 | 0,351 | 0,338 | 0,324 | 0,30 |
| n-Heptylbenzol .. | 0,437 | | | | | | 0,365 | 0,352 | 0,338 | 0,324 | 0,30 |
| n-Oktylbenzol ... | 0,445 | | | 0,408 | 0,395 | 0,382 | 0,368 | 0,354 | 0,339 | 0,324 | 0,30 |

Im größten Teil des Systems *DCh—Benzol* ist $\Delta C_p$ praktisch Null, d. h. innerhalb der Meßgenauigkeit ist hier die Mischungswärme *temperaturunabhängig*; ein deutlich negatives $\Delta C_p$ (— 0,9%) tritt im Gebiet hoher DCh-Konzentrationen auf. Hiernach wird die Mischungswärme mit steigender Temperatur weniger endotherm, nähert sich also dem idealen Fall. Unsere Meßergebnisse stimmen mit denen von *A. Schulze*[2] überein.

Die $\Delta C_p$-Werte der Systeme *DCh—Toluol* und *DCh—Äthylbenzol* zeigen dort, wo $\Delta H$ exotherm ist, ein $\Delta C_p < 0$ und dort, wo $\Delta H$ endotherm ist, ein $\Delta C_p > 0$ (beim Toluolsystem betragen die Maxima — 1,8% bzw. + 2,1%, beim Äthylbenzolsystem zirka — 0,8% und + 3,0%). Die Mischungswärmekurven dieser beiden Systeme *verstärken* also bei steigender Temperatur ihre Abweichung vom idealen (athermischen) Verhalten, und Athermie wäre z. B. beim Äthylbenzolsystem bei etwa — 10° C zu erwarten.

Die Molwärmen der beiden Systeme *DCh—n-Propylbenzol* und *DCh—n-Butylbenzol*, deren Mischungswärmen durchwegs endotherm gefunden wurden, zeigen ohne Ausnahme ein $\Delta C_p > 0$ mit einem bei beiden Systemen gleichgroßen $\Delta C_{p(\max)}$ von zirka + 1,9%. Mit steigender Temperatur weichen also beide Systeme stärker vom athermischen Verhalten ab.

Die Systeme *DCh—n-Hexylbenzol*, *DCh—n-Heptylbenzol* und *DCh—n-Oktylbenzol* zeigen eine zunehmende Vergrößerung ihrer negativen $\Delta C_p$-Werte (— 2,1%; — 3,5%; — 5,0%), also eine Verkleinerung ihrer endothermen $\Delta H$-Werte mit steigender Temperatur.

Zwischen dem n-Butylbenzol- und dem n-Hexylbenzolsystem findet also eine sprunghafte Veränderung des Vorzeichens von $\Delta C_p$ und damit der Temperaturabhängigkeit der Mischungswärmen statt.

### c) Die Molvolumina.[7]

Tabelle 3. Die Dichten $d_{20}^{20}$ der einzelnen Systeme.

| Dichloräthan mit | $x_{DCh}$ | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 |
| enzol ..... | 0,8784 | 0,911 | 0,944 | 0,980 | 1,015 | 1,050 | 1,087 | 1,127 | 1,165 | 1,209 | 1,2506 |
| oluol ..... | 0,8634 | 0,891 | 0,923 | 0,955 | 0,990 | 1,027 | 1,065 | 1,104 | 1,150 | 1,199 | 1,2503 |
| thylbenzol .... | 0,8679 | 0,890 | 0,918 | 0,947 | 0,980 | 1,018 | 1,053 | 1,095 | 1,140 | 1,193 | 1,2503 |
| Propylbenzol.. | 0,8622 | 0,883 | 0,909 | 0,937 | 0,967 | 0,998 | 1,037 | 1,085 | 1,133 | 1,186 | 1,2501 |
| Butylbenzol .. | 0,8673 | 0,885 | 0,910 | 0,934 | 0,963 | 0,992 | 1,031 | 1,072 | 1,126 | 1,184 | 1,2509 |
| Hexylbenzol .. | 0,8545 | | | | | | 0,990 | 1,043 | 1,100 | 1,172 | 1,2510 |
| Heptylbenzol . | 0,8510 | | | | | | 0,975 | 1,029 | 1,096 | 1,165 | 1,2510 |
| Oktylbenzol .. | 0,8521 | | | | | 0,950 | 0,986 | 1,031 | 1,085 | 1,159 | 1,2509 |

[7] Dieses Kapitel wurde gemeinsam mit *R. Reiberger* durchgeführt. (Einzelheiten in dessen Dissertation, Wien 1947.)

Die Bezeichnung der einzelnen Kw. entspricht der in Abb. 1 angegebenen.

Wie Abb. 3 zeigt, wurde für sämtliche Systeme über den gesamten Konzentrationsbereich *Dilatation* gefunden. Ein Vergleich von Abb. 1 und Abb. 3 lehrt erneut, daß zwischen Vorzeichen und Größe der Mischungswärme und $\Delta V$ *kein bindender Zusammenhang* besteht.

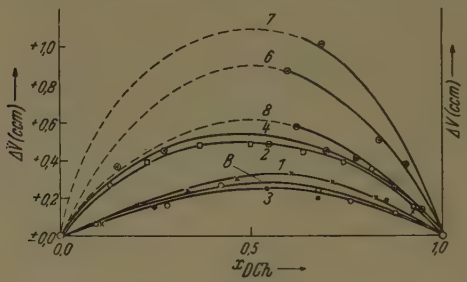



Abb. 3. Die $\Delta V$-Werte der einzelnen Systeme bei 20,0° C.

Die molekulare Konfiguration des Dichloräthanmoleküls wurde eingehend untersucht;[8] hiernach ist die Drehbarkeit um die C—C-Bindung behindert, was wahrscheinlich durch die relativ großen und schweren Chloratome verstärkt wird.

Die $\Delta V$—$x$-Kurve des Systems *DCh—Benzol* ist — im Gegensatz zur $\Delta H$—$x$-Kurve — fast symmetrisch ($\Delta V_{max} = +0{,}34\%$). Zu demselben Ergebnis kamen auch *R. Kremann*[9] und *O. Faust*.[10] Die geringe Dilatation ist aus der ähnlichen Größe und der dadurch relativ günstigen gegenseitigen Lagerungsmöglichkeit der Moleküle verständlich.

Um die Annäherung an das „ideale" Verhalten dieses Systems mit steigender Temperatur, wie dies aus $\Delta C_p$ folgt, auch an $\Delta V$ zu überprüfen, haben wir $\Delta V$ auch für 35° und 50° C bestimmt.

Wie Tabelle 4 zeigt, nimmt $\Delta V$ tatsächlich mit steigender Temperatur ab; die weitere Annäherung an ideales Verhalten wird also bestätigt.

---

[8] *A. Weißberger*, Z. physik. Chem., Abt. B **15**, 97 (1931). — *Ken'iti Higasi*, Chem. Zbl. **1933 I**, 2369; **1934 I**, 3563. — *A. E. Stearn* und *Smyth*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1667 (1934). — *M. A. Govinda-Rau* und *Naragagaswamy*, Proc. Indian Acad. Sci. **1**, 14 (1934); Chem. Zbl. **1935 I**, 1032. — *B. Trumpy*, Z. Physik **93**, 624 (1935). — *S. Mizushima*, *Morino* und *Higasi*, Chem. Zbl. **1935 I**, 2155; **1937 I**, 4489. — *C. J. C. Böttcher*, Chem. Zbl. **1939 I**, 1957. — *A. Langseth* und *Bernstein*, J. chem. Physics 8, 415 (1940); Chem. Zbl. **1941 I**, 30. — *G. J. M. Bloom* und *Sutton*, J. chem. Soc. London **1941**, 727.

[9] *R. Kremann*, l. c., S. 160.

[10] Z. physik. Chem. **79**, 99 (1912); Z. anorg. allg. Chem. **154**, 61 (1926).

Tabelle 4. $\Delta V$-Werte des Systems DCh—Benzol bei 20°, 35° und 50° C.

| $x_{DCh}$ | $\Delta V^{20°}$ | $\Delta V^{35°}$ | $\Delta V^{50°}$ |
|---|---|---|---|
| | ccm | | |
| 0,091 | + 0,07 | + 0,08 | + 0,05 |
| 0,352 | + 0,18 | + 0,18 | + 0,16 |
| 0,663 | + 0,15 | + 0,14 | + 0,12 |
| 0,888 | + 0,11 | + 0,10 | + 0,05 |

Die $\Delta V_{max}$-Werte der übrigen Systeme zeigen kein einfaches Verhalten; eine Andeutung von Oszillation liegt vor; ob sie reell ist, kann angesichts der möglichen Meßfehler nicht entschieden werden, zumal bei den höheren Kw. nur die DCh-reiche Seite gemessen werden konnte.

d) Die Zustandsdiagramme.

1. *Das System DCh—Benzol.*

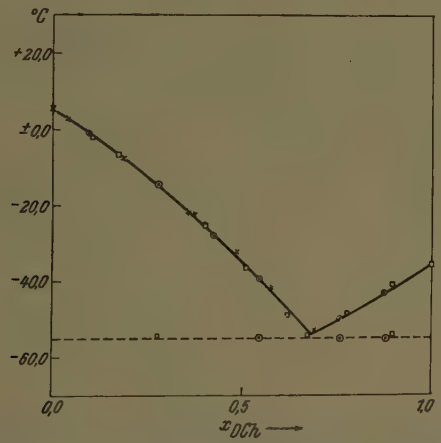



Abb. 4. Das Zustandsdiagramm des Systems DCh—Benzol (eigene Werte: O; Werte von *E. Baud*: ×; Werte von *Huettig* jun. und *P. Smyth*: □).

Tabelle 5. Das Zustandsdiagramm DCh—Benzol.

| $x_{DCh}$ | Erstarrungspunkte °C | Eutektikum °C |
|---|---|---|
| Benzol | + 5,4 | |
| 0,090 | — 1,1 | |
| 0,277 | — 14,2 | |
| 0,421 | — 28,3 | |
| 0,542 | — 40,3 | — 55,4 |
| 0,678 | — 55,0 | |
| 0,759 | — 50,6 | — 55,4 |
| 0,878 | — 43,7 | — 55,7 |
| Dichloräthan | — 35,8 | |

Der eutektische Punkt (vgl. Abb. 4) liegt bei $x_{DCh} = 0{,}68$ und bei $-55{,}4°$ C. Wie Abb. 4 weiters zeigt, stimmen unsere Werte mit denen der anderen Autoren gut überein. Der vom Benzol ausgehende Ast der Kurve ist leicht konvex gekrümmt, der DCh-Ast fast linear. Dies paßt zu dem nahezu athermischen Charakter der benzolreichen gegenüber dem schwach endothermen Charakter der DCh-reichen Seite des $\Delta H$-Diagrammes.

Aus den beiden Grenztangenten lassen sich die molaren Gefrierpunktserniedrigungen $E_0''$ und die molaren Schmelzwärmen $L_F$ berechnen:

| | $T_F$ (°K) | $E_0''$ | $L_F$ |
|---|---|---|---|
| Benzol ..... | 278,6 | 5,1° | 2345 cal/Mol |
| Dichloräthan ..... | 237,4 | 5,8° | 1985 „ |

Der für Benzol gefundene $L_F$-Wert stimmt mit den Literaturwerten und dem von uns aus dem Chlorex—Benzol-System[1] ermittelten sehr gut überein. Unser $L_F$-Wert für DCh ist im Vergleich zu einem bei *L. Deffet*[11] wiedergegebenen um 5% kleiner.

2. *Das System DCh—Toluol.*

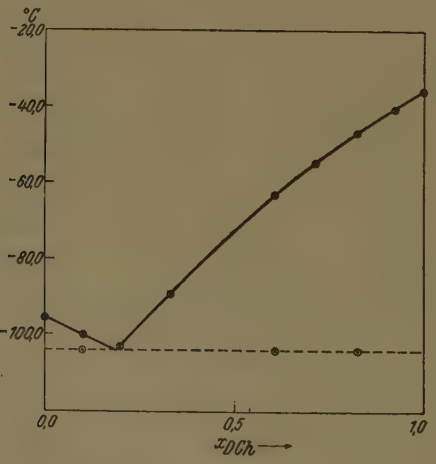



Abb. 5. Das Zustandsdiagramm des Systems DCh—Toluol.

Auch dieses System weist ein Eutektikum auf. Der eutektische Punkt liegt bei $x_{DCh} = 0{,}19$ und $-104{,}0°$ C. Der vom Toluol ausgehende Ast der Abkühlungskurve ist fast linear, der vom DCh ausgehende konvex

[11] *L. Deffet*, Repertoire des Composés Organiques Polymorphes, S. 17. Brüssel. 1942.

Tabelle 6. Das Zustandsdiagramm des Systems DCh—Toluol.

| $x_{DCh}$ | Erstarrungspunkt °C | Eutektikum °C |
|---|---|---|
| Toluol | — 95,5 | |
| 0,105 | — 101,1 | — 104,0 |
| 0,201 | — 103,0 | |
| 0,331 | — 89,5 | |
| 0,606 | — 63,0 | — 104,2 |
| 0,712 | — 54,5 | |
| 0,825 | — 47,0 | — 104,0 |
| 0,921 | — 40,8 | |
| Dichloräthan | — 35,9 | |

gekrümmt; dies würde also bedeuten, daß die (bei 20° C schwach exotherme) toluolreiche Systemhälfte bei — 95° C deutlich endotherm geworden ist, während die (bei 20° C schwach endotherme) DCh-Seite bei — 36° C jedenfalls keine starke Abweichung von Athermie zeigt. Wir stellen somit fest, daß dieses System, dessen $\Delta H$-Kurve bei 20° C exotherm-endotherm war, bei niedererer Temperatur athermisch wird und sogar bei noch tieferer Temperatur diese Athermie überschreitet. Dies steht mit der unter b) gefundenen Temperaturabhängigkeit der Mischungswärme völlig im Einklang.

Die Berechnung der molaren Gefrierpunktserniedrigung $E_0''$ und der molaren Schmelzwärme $L_F$ ergibt:

| | $T_F$ (°K) | $E_0''$ | $L_F$ |
|---|---|---|---|
| Toluol..... | 177,7 | 3,6° | 1600 cal/Mol |
| Dichloräthan..... | 237,3 | 5,6° | 1960 „ |

Unser $L_F$-Wert für *Toluol* stimmt mit den besten Literaturwerten vorzüglich überein.

## Zusammenfassung.

Die Mischungswärme des Systems Dichloräthan—Benzol ist schwach endotherm. Die $\Delta H$-Kurve des Toluolsystems ist ex-endotherm, und war exotherm an der Kw.-Seite. Sämtliche folgenden $\Delta H$-Kurven werden fortlaufend stärker endotherm (Äthylbenzolsystem noch ex-endotherm, n-Propylbenzolsystem durchwegs endotherm, aber mit deutlichem Inflexionspunkt usw.). Sämtliche Systeme zeigen Volumsdilatationen. Die untersuchten Zustandsdiagramme weisen Eutektika auf.

# Über binäre flüssige Mischungen VII—IX.

Von

**H. Tschamler.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 9 Abbildungen.

*(Eingelangt am 27. Februar 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 11. März 1948.)*

## VII. Mischungswärmen, Molwärmen, Volumeffekte und Zustandsdiagramme von 1,2-Dichloräthan mit Cyclohexan und Methylcyclohexan.

Da die Mischungsenthalpien von 1,2-Dichloräthan (DCh) mit den n-Alkylbenzolen im Vergleich zu den entsprechenden Chlorexsystemen sich als erheblich stärker exotherm ergeben haben, war es interessant zu untersuchen, wie sich Naphthen-DCh-Mischungen verhalten. Mit Chlorex zeigen diese Kw. einen außerordentlich großen positiven Wärmebedarf und nähern sich bei der Versuchstemperatur schon stark der Entmischungsgrenze. Auch für Naphthene-DCh ist die Frage nach der Lage von Mischungslücken wichtig.

Die Meßmethodik war dieselbe wie bisher; die Reinstoffe hatten dieselben physikalischen Konstanten wie diese für die beiden Kw. in Arbeit II[1] und für DCh in Arbeit VI[2] bereits angegeben wurden.

### Versuchsergebnisse und deren Deutung.

a) Die Mischungswärmen.

Tabelle 1. Die Mischungswärmen der beiden Systeme für runde Molenbrüche $x_{DCh}$.

| Dichloräthan mit | $x_{DCh}$ | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
| Cyclohexan . | + 157 | + 250 | + 354 | + 406 | + 426 | + 403 | + 347 | + 268 | + 16 |
| Methylcyclohexan . . . . | + 144 | + 247 | + 333 | + 390 | + 406 | + 390 | + 338 | + 260 | + 15 |

[1] *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 223 (1948).
[2] *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 499 (1948).

Abb. 1 zeigt, daß die Mischungswärmekurven beider Systeme fast symmetrisch, sehr stark und fast gleich stark endotherm sind (Cyclohexansystem: $\Delta H_{max} = +423$ cal/Mol Mischung; Methylcyclohexansystem: $\Delta H_{max} = +407$ cal).

Die auftretenden hohen positiven $\Delta H$-Werte deuten die Nähe der kritischen Entmischungstemperatur an, die aber, wie die Zustands-

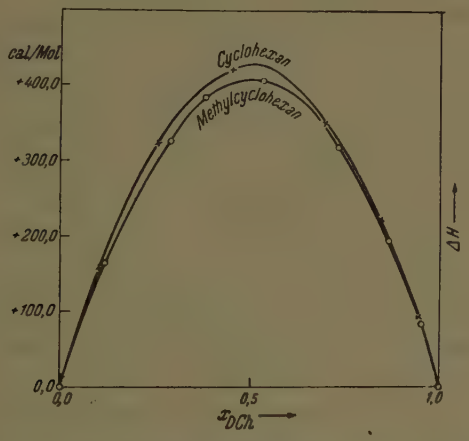



Abb. 1. Die Mischungswärmen $\Delta H$ der Systeme DCh—Cyclohexan und DCh—Methylcyclohexan (T = 21° bis 22° C).

diagramme zeigen, nicht mehr im stabilen flüssigen Bereich liegen. Die kleine Differenz der $\Delta H$-Werte liegt in der gleichen Richtung wie bei den Chlorexsystemen.

Mit diesen Ergebnissen lassen sich noch zwei weitere Vergleiche durchführen, und zwar:

a) Vergleicht man einerseits Benzol mit Toluol, andererseits Cyclohexan mit Methylcyclohexan in ihrem Verhalten als Mischungspartner mit Chlorex, so ergibt sich, daß das Toluolsystem stärker endotherm ist als das Benzolsystem, während umgekehrt das Cyclohexansystem stärker endotherm ist als das Methylcyclohexansystem. Die Veränderung der Mischungswärme, die durch die $CH_3$-Substitution hervorgerufen wird, ist also beim aromatischen und hydrierten Ring entgegengesetzt. Bei demselben Vergleich mit DCh als Partner bleibt diese charakteristische Veränderung der Mischungswärme dieselbe, d. h. Benzol und Cyclohexan zeigen in ihren Mischungen mit DCh stärker endotherme $\Delta H$ als Toluol und Methylcyclohexan mit DCh.

b) Aus einer Zusammenstellung von *V. Taglieber*[3] ist zu entnehmen,

[3] *V. Taglieber*, Diss. Wien (1945).

daß sich *chlorierte* Substanzen im Vergleich zu *bromierten* mit demselben Mischungspartner stärker exotherm mischen. *E. Baud*[4] hat am System Dibromäthan—Cyclohexan bei 15 bis 20° C $\Delta H_{max} = 330$ cal/Mol gemessen; in diesem Fall besitzt also die chlorierte Verbindung eine stärker endotherme Mischungswärme als die bromierte.

b) Die Molwärmen.

Tabelle 2. Die spezifischen Wärmen $c_p^{20-21}$ der beiden Naphthensysteme.

| Dichloräthan mit | $x_{DCh}$ | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 |
| Cyclohexan . | 0,434 | 0,413 | 0,396 | 0,381 | 0,366 | 0,353 | 0,342 | 0,331 | 0,322 | 0,314 | 0,307 |
| Methylcyclohexan . . . . | 0,444 | 0,428 | 0,412 | 0,397 | 0,383 | 0,370 | 0,357 | 0,344 | 0,332 | 0,319 | 0,308 |

$\Delta C_p$ ist bei beiden Systemen *negativ*, und zwar ist $\Delta C_{p(min)}$ beim Cyclohexansystem — 3,4% und beim Methylcyclohexansystem — 1,9%. Mit fallender Temperatur steigt demnach beim Cyclohexansystem das positive $\Delta H$ rascher noch weiter an als beim Methylcyclohexansystem, was eine raschere Annäherung an die kritische Mischungstemperatur bedeutet.

c) Die Molvolumina.

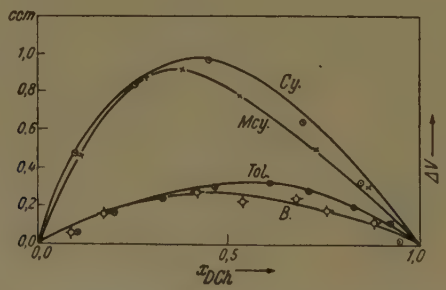



Abb. 2. $\Delta V$-Werte der Naphthensysteme bei 20° C (zum Vergleich die $\Delta V$-Werte der Systeme DCh—Benzol und DCh—Toluol).

Tabelle 3. Die Dichten $d_4^{20}$ der beiden Naphthensysteme.

| Dichloräthan mit | $x_{DCh}$ | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 |
| Cyclohexan . | 0,7781 | 0,810 | 0,844 | 0,881 | 0,925 | 0,970 | 1,018 | 1,069 | 1,126 | 1,186 | 1,2508 |
| Methylcyclohexan . . . . | 0,7689 | 0,796 | 0,828 | 0,863 | 0,902 | 0,945 | 0,992 | 1,046 | 1,107 | 1,172 | 1,2506 |

[4] *E. Baud*, in *Landolt-Börnstein*, Bd. III c, S. 1824.

Beide Systeme zeigen deutliche Dilatation; die des Cyclohexansystems ist die etwas größere. Beide $\Delta V$-Kurven sind unsymmetrisch. Das etwas stärker endotherme System mit Cyclohexan zeigt auch die größere Dilatation: $\Delta V_{max} = +1{,}02\%$ (Methylcyclohexansystem: $\Delta V_{max} = +0{,}84\%$).

Die Ergebnisse der von *Pahlavouni* am System DCh—Cyclohexan vorgenommenen Dichtemessungen, die uns nur in der Wiedergabe von *J. Timmermans*[5] zur Verfügung standen, stimmen mit unseren Dichtewerten sehr gut überein.

d) Die Zustandsdiagramme.[6]

1. *Das System DCh—Cyclohexan.*

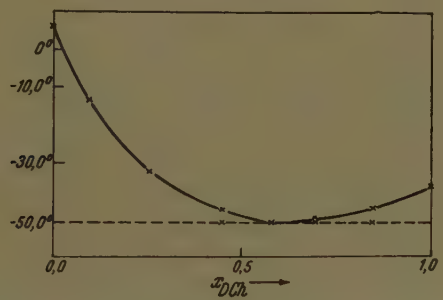



Abb. 3. Das Zustandsdiagramm des Systems DCh—Cyclohexan.

Tabelle 4. Das Zustandsdiagramm des Systems DCh—Cyclohexan.

| $x_{DCh}$ | Erstarrungspunkt °C | Eutektikum °C |
|---|---|---|
| Cyclohexan | + 6,2 | |
| 0,100 | — 13,2 | |
| 0,255 | — 32,1 | |
| 0,451 | — 42,4 | — 45,5 |
| 0,577 | — 45,4 | — 45,5 |
| 0,695 | — 44,6 | — 45,5 |
| 0,846 | — 42,0 | — 45,5 |
| 0,944 | — 39,0 | |
| Dichloräthan | — 35,7 | |

Beide Kurvenäste des Diagramms sind ungewöhnlich stark konkav, was aber mit dem stark endothermen $\Delta H$ gut übereinstimmt. Dadurch bedingt, liegt das Eutektikum verhältnismäßig hoch (eutektischer Punkt bei $x_{DCh} = 0{,}59$ und bei — 45,5° C). Die kritische Mischungstemperatur dürfte nicht viel unterhalb der des Eutektikums liegen.

[5] *J. Timmermans*, Les solutions concentrées, S. 182. Paris. 1936.

[6] Diese Messungen wurden gemeinsam mit *R. Reiberger* durchgeführt.

Die Berechnung der molaren Gefrierpunktserniedrigungen $E_0''$ und molaren Schmelzwärmen $L_F$ aus den Grenztangenten der Kurvenäste ergibt:

| | $T_F$ (°K) | $E_0''$ | $L_F$ |
|---|---|---|---|
| Cyclohexan ..... | 279,4 | 19,2° | 682 cal/Mol |
| Dichloräthan ..... | 237,5 | 5,6° | 1985 „ |

Der $L_F$-Wert des Cyclohexans stimmt mit den besten Literaturwerten und der des Dichloräthans mit den von uns früher gefundenen sehr gut überein.

2. *Das System DCh—Methylcyclohexan.*

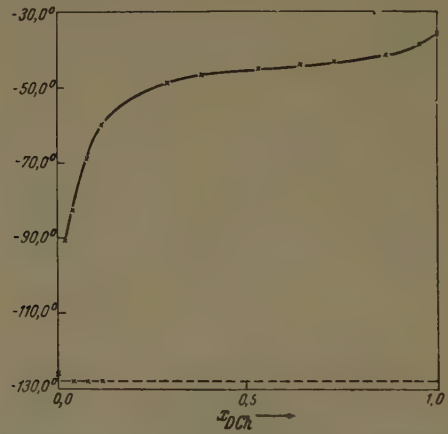



Abb. 4. Das Zustandsdiagramm des Systems DCh—Methylcyclohexan.

Tabelle 5. Das Zustandsdiagramm des Systems DCh—Methylcyclohexan.

| $x_{DCh}$ | Erstarrungspunkt °C | Eutektikum °C |
|---|---|---|
| Methylcyclohexan | — 126,0 | |
| 0,020 | — 90,7 | |
| 0,040 | — 82,5 | — 128,0 |
| 0,078 | — 68,9 | — 128,0 |
| 0,116 | — 59,5 | — 128,0 |
| 0,288 | — 48,7 | |
| 0,380 | — 46,6 | |
| 0,531 | — 45,0 | |
| 0,641 | — 44,0 | |
| 0,729 | — 43,3 | |
| 0,866 | — 41,4 | |
| 0,925 | — 38,6 | |
| Dichloräthan | — 35,8 | |

Abb. 4 zeigt einen Kurvenverlauf, wie dieser bereits beim System Chlorex—Methylcyclohexan gefunden worden war, hervorgerufen einerseits durch die sehr große Differenz der Erstarrungspunkte der beiden Reinstoffe und andererseits durch die stark endothermen $\Delta H$-Werte. Der Inflexionspunkt des vom DCh ausgehenden Kurvenastes liegt bei $x_{DCh} = 0{,}53$. Das Eutektikum liegt bei $-128{,}0°$ C; der eutektische Punkt ist zu nahe dem Erstarrungspunkt des reinen Methylcyclohexans, um bestimmbar zu sein.

Für die molare Gefrierpunktserniedrigung und die molare Schmelzwärme des reinen DCh errechneten wir: $E_0'' = 5{,}8°$ und $L_F = 1942$ cal, in guter Übereinstimmung mit den bereits von uns gefundenen Werten.

## Zusammenfassung.

Die beiden untersuchten Systeme zeigen hohe endotherme Mischungswärmen. Der Temperaturkoeffizient der Mischungswärmen ist in beiden Fällen negativ. Beide Systeme zeigen starke Volumsdilatationen. Die Zustandsdiagramme weisen ein Eutektikum auf; die Kurvenäste der Diagramme deuten darauf hin, daß die kritische Mischungstemperatur nicht viel unterhalb der Eutektika liegen dürfte.

## VIII. Mischungswärmen, Molwärmen, Volumeffekte und Zustandsdiagramme von 1,2-Dichloräthan mit Polymethylbenzolen.

Bei den entsprechenden Chlorexsystemen verursacht eine Kernmethylierung annähernd dieselbe Vergrößerung des positiven Wärmebedarfes wie die Verlängerung der normalen Seitenkette; d. h. es ist dort energetisch gleichgültig, ob z. B. im Toluol die Seitenkette um eine $CH_2$-Gruppe verlängert oder aber in den aromatischen Kern eine weitere $CH_3$-Gruppe eingeführt wird. Um zu prüfen, ob dies nur mit Chlorex der Fall ist, oder ob diese Erscheinung eine allgemeine ist, wurden die Mischungswärmen von Dichloräthan (DCh) mit den verschiedenen Polymethylbenzolen bestimmt.

Die angewandte Meßmethodik ist dieselbe wie bisher; die physikalischen Konstanten der Reinstoffe wurden in den vorhergehenden Arbeiten bereits angegeben. Die gewählten Abkürzungen sind ebenfalls die gleichen wie in Arbeit I festgelegt.

### Versuchsergebnisse und deren Deutung.

#### a) Die Mischungswärmen.

Abb. 5 zeigt, daß 1. alle $\Delta H$-Kurven exotherm-endotherm sind und daß sich dieser Kurvenverlauf noch mit wachsender Zahl der substi-

Tabelle 6. Die Mischungswärmen der Systeme DCh mit den Polymethylbenzolen für runde Molenbrüche $x_{DCh}$.

| Dichloräthan mit | $x_{DCh}$ | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
| o-Xylol .... | | | | | | | | | + 13,2 |
| m-Xylol ... | —16,2 | —22,8 | —21,7 | —14,0 | — 3,3 | + 9,5 | +19,7 | +23,5 | +17,3 |
| p-Xylol .... | —22,3 | —30,5 | —31,0 | —26,6 | —17,0 | — 7,5 | + 2,3 | +10,7 | +11,1 |
| Pseudocumol | —22,0 | —30,5 | —31,0 | —24,0 | — 4,1 | +15,9 | +24,8 | +26,3 | +22,0 |

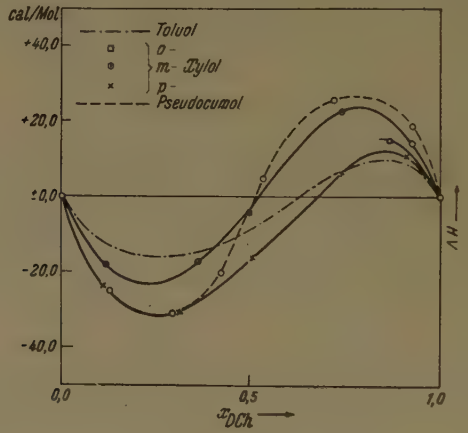



Abb. 5. Die Mischungswärmen $\Delta H$ der Systeme DCh mit den verschiedenen Polymethylbenzolen (T = 20° bis 21° C).

tuierten $CH_3$-Gruppen stärker ausprägt und 2. daß die Kw.-reichen Seiten immer endotherm sind. Das Verhalten an der DCh-Seite ist also dasselbe wie bei den entsprechenden n-Alkylbenzolen, während das Verhalten an der Kw.-reichen Seite dem der n-Alkylbenzole gerade entgegengesetzt ist, und zwar so, daß speziell sich viel Pseudocumol mit wenig DCh annähernd ebenso exotherm wie p-Xylol mischt, während viel DCh mit wenig Pseudocumol sich etwas stärker endotherm mischt als mit wenig m-Xylol.

Da sich der Nullpunkt von $\Delta H$ mit steigender Methylierung immer mehr gegen $x \rightarrow 0{,}5$ verschiebt, könnte vom Pseudocumol an eine weitere $CH_3$-Substitution den gesamten Kurvenverlauf in Richtung eines größeren positiven Wärmebedarfes verschieben.

Jedenfalls steht fest, daß sich mit DCh als Lösungspartner die Verlängerung der normalen Seitenkette energetisch ganz anders auswirkt als die entsprechende Vermehrung der $CH_3$-Gruppen im Benzolkern. Es hängt demnach die Wirkung der Substitution stark vom jeweiligen gleichbleibenden Lösungspartner ab.

## b) Die Molwärmen.

Tabelle 7. Die spezifischen Wärmen $c_p^{21}$ der verschiedenen Systeme.

| Dichloräthan mit | $x_{DCh}$ | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 |
| o-Xylol..... | 0,410 | | | | | | | | | 0,325 | 0,302 |
| m-Xylol .... | 0,411 | 0,387 | 0,377 | 0,369 | 0,362 | 0,356 | 0,352 | 0,348 | 0,340 | 0,325 | 0,305 |
| p-Xylol..... | 0,401 | 0,389 | 0,378 | 0,369 | 0,359 | 0,351 | 0,344 | 0,336 | 0,330 | 0,321 | 0,309 |
| Pseudocumol | 0,413 | 0,400 | 0,387 | 0,376 | 0,367 | 0,364 | 0,359 | 0,351 | 0,338 | 0,322 | 0,305 |

Die $\Delta C_p$-Werte zeigen wechselndes Vorzeichen, und zwar sind diese negativ, wenn $\Delta H$ exotherm ist, und positiv, wenn $\Delta H$ endotherm ist. Dies bedeutet, daß sich bei steigender Temperatur der wechselnde Charakter der $\Delta H$ Kurven noch verstärken wird, während bei tieferer Temperatur Annäherung an „athermisches" Verhalten auftritt.

Tabelle 8. $\Delta C_{p\,(min)}$ und $\Delta C_{p\,(max)}$ der DCh—Polymethylbenzol-Systeme.

| Dichloräthan mit | $\Delta C_{p\,(min)}$ | $\Delta C_{p\,(max)}$ |
|---|---|---|
| p-Xylol ..... | — 0,8% | + 1,2% |
| m-Xylol ..... | — 3,4% | + 3,9% |
| Pseudocumol .... | — 2,3% | + 3,0% |

Nimmt man — als erste Näherung — die $\Delta C_p$-Werte als temperaturkonstant an, so berechnet man aus Tabelle 8 folgende Temperaturen, bei denen Athermie zu erwarten ist: beim p-Xylolsystem zirka — 24° C, beim m-Xylolsystem zirka + 3° C und beim Pseudocumolsystem zirka — 8° C.

## c) Die Molvolumina.

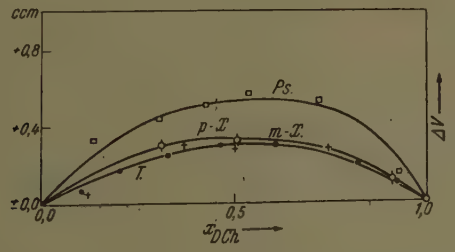



Abb. 6. $\Delta V$-Werte der DCh—Polymethylbenzol-Systeme bei 20° C.

Tabelle 9. Die Dichten $d_{20}^{20}$ der untersuchten Systeme.

| Dichloräthan mit | $x_{DCh}$ | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 |
| o-Xylol .... | 0,8773 | | | | | | | | | 1,199 | 1,2510 |
| m-Xylol.... | 0,8646 | 0,888 | 0,915 | 0,943 | 0,976 | 1,011 | 1,050 | 1,093 | 1,140 | 1,189 | 1,2498 |
| p-Xylol .... | 0,8608 | 0,887 | 0,915 | 0,943 | 0,976 | 1,010 | 1,050 | 1,092 | 1,141 | 1,190 | 1,2510 |
| Pseudocumol | 0,8783 | 0,899 | 0,921 | 0,949 | 0,975 | 1,008 | 1,045 | 1,086 | 1,132 | 1,184 | 1,2508 |

Abb. 6 zeigt, daß in allen Systemen durchwegs — also auch in den exothermen Bereichen — Dilatationen auftreten, die mit der Zahl der substituierten $CH_3$-Gruppen ansteigen. Für die isomeren Xylole sind

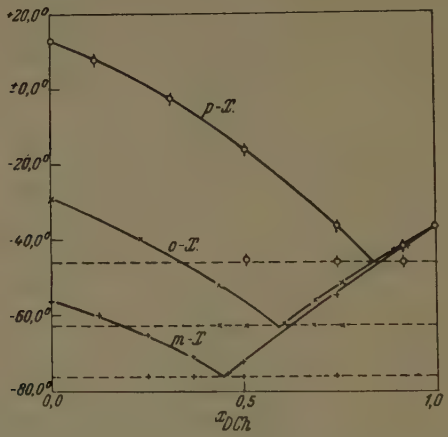



Abb. 7. Die Zustandsdiagramme von DCh mit den drei Xylolen.

Tabelle 10. Die Zustandsdiagramme von DCh mit o-, m- und p-Xylol.

| *DCh mit o-Xylol.* | | | *DCh mit m-Xylol.* | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $x_{DCh}$ | Erstarrungspunkt °C | Eutektikum °C | $x_{DCh}$ | Erstarrungspunkt °C | Eutektikum °C |
| o-Xylol | — 29,1 | | m-Xylol | — 56,0 | |
| 0,234 | — 39,5 | | 0,119 | — 59,5 | |
| 0,433 | — 52,0 | — 62,5 | 0,248 | — 65,0 | — 75,8 |
| 0,605 | — 61,9 | — 62,7 | 0,364 | — 70,6 | — 76,0 |
| 0,682 | — 55,5 | — 62,6 | 0,457 | — 74,5 | |
| 0,754 | — 51,0 | — 62,7 | 0,498 | — 71,6 | — 76,0 |
| 0,885 | — 43,1 | | 0,742 | — 54,5 | — 75,9 |
| Dichloräthan | — 35,9 | | 0,925 | — 40,7 | |
| | | | Dichloräthan | — 35,9 | |

diese innerhalb der Meßfehlergrenze gleich groß. Es soll darauf hingewiesen werden, daß das beim Äthylbenzolsystem gefundene $\Delta V_{max}$ (+ 0,47%) größer als das bei den Xylolen gefundene (+ 0,33%) ist, während $\Delta V_{max}$ des n-Propylbenzolsystems wesentlich kleiner (+ 0,23%) ist, als dieses beim Pseudocumolsystem gefunden wurde (+ 0,57%).

d) Die Zustandsdiagramme (s. Abb. 7 und Tabelle 10 auf S. 516).

*DCh mit p-Xylol.*

| $x_{DCh}$ | Erstarrungspunkt °C | Eutektikum °C |
|---|---|---|
| p-Xylol | + 13,2 | |
| 0,112 | + 8,2 | |
| 0,311 | — 2,7 | |
| 0,509 | — 16,1 | — 45,7 |
| 0,743 | — 36,7 | — 45,9 |
| 0,916 | — 41,4 | — 46,2 |
| Dichloräthan | — 35,9 | |

In den durchwegs einfachen eutektischen Diagrammen verschiebt sich der eutektische Punkt — wie üblich — auf die Seite des tiefer erstarrenden Reinstoffes. Der Verlauf der Schmelzkurven entspricht dem Betrag und Vorzeichen der $\Delta H$-Werte: im Kw.-reichen exothermen Gebiet sind sie konvex gekrümmt, im DCh-reichen endothermen Gebiet nahezu linear. Die Abweichungen der drei vom reinen DCh ausgehenden Äste dürften wohl noch in die Fehlergrenze der Temperaturmessung (0,2°) fallen.

Da aus bereits mitgeteilten Gründen[7] nur das p-Xylol als reinst anzusehen ist, wurden aus seiner Kurve die beiden molaren Gefrierpunktserniedrigungen und die molaren Schmelzwärmen berechnet:

| | $T_F$ (°K) | $E_a''$ | $L_F$ |
|---|---|---|---|
| p-Xylol | 286,4 | 4,2° | 4138 cal/Mol |
| Dichloräthan | 237,3 | 5,8° | 1932 „ |

Diese Werte stimmen mit den Literaturwerten gut überein.

## Zusammenfassung.

Die Mischungswärmekurven aller untersuchten Systeme zeigen exotherm-endothermen Verlauf; auch die Temperaturabhängigkeit der Mischungswärmen hat wechselndes Vorzeichen, und zwar so, daß bei tieferen Temperaturen eine Athermie der Systeme zu erwarten ist. Es

[7] *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 233 (1948).

treten durchwegs Volumdilatationen auf, die sich mit der Zahl der $CH_3$-Substituenten vergrößern. Die Zustandsdiagramme weisen Eutektika auf.

## IX. Mischungswärme, Molwärme und Volumeffekt im System 1,2-Dichloräthan—Styrol.

Bei der Gegenüberstellung der Systeme Chlorex—Styrol und Chlorex—Äthylbenzol (s. Arbeit IV)[8] wurde festgestellt, daß die konjugierte Doppelbindung des Styrolmoleküls offenbar eine Verfestigung des innermolekularen Gefüges der Mischungen bedingt, indem beim Styrolsystem einerseits die Mischungswärmen in exothermer Richtung und andererseits die auftretenden Volumeffekte in Richtung einer stärkeren Kontraktion verschoben werden. Es war nun zu prüfen, ob diese Wirkung der Doppelbindung auch bei Dichloräthan (DCh) als Mischungspartner auftritt.

Die Meßmethodik war dieselbe wie bisher; die Reinstoffe hatten dieselben physikalischen Konstanten wie diese für Styrol in Arbeit IV und für Dichloräthan in Arbeit VI angegeben wurden.

### Versuchsergebnisse und deren Deutung.

a) Die Mischungswärmen.

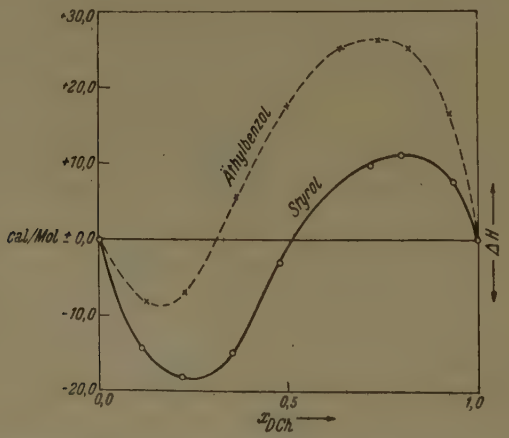



Abb. 8. Die Mischungswärmen $\Delta H$ bei 21,5° C des Systems DCh – Styrol (zum Vergleich die $\Delta H$-Kurve des Systems DCh – Äthylbenzol bei derselben Versuchstemperatur).

Der Verlauf der $\Delta H$-Kurve zeigt wechselndes Vorzeichen, und zwar exotherme $\Delta H$-Werte im Bereich großer Styrolkonzentrationen und endotherme $\Delta H$ im DCh-reichen Gebiet. Abb. 8 zeigt sehr schön, daß

[8] *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 243 (1948).

belle 11. Die Mischungswärmen der Systeme DCh—Styrol und DCh—Äthylbenzol für runde Molenbrüche $x_{DCh}$.

| ichlor-han mit | $x_{DCh}$ 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | Versuchstemp. °C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| yrol .. | —13,6 | —18,0 | —17,8 | —10,5 | — 1,3 | + 5,5 | + 9,5 | +11,0 | + 9,6 | 21,5° |
| hyl-benzol | — 8,0 | — 8,5 | — 1,0 | + 9,5 | +17,5 | +24,0 | +26,5 | +26,0 | +19,0 | 21,5° |

auch in diesem Fall die gesamte Kurve in exothermer Richtung verschoben ist, wenn man die Styrolkurve mit der des Äthylbenzols vergleicht.

b) Die Molwärmen.

Tabelle 12. Die spezifischen Wärmen $c_p^{21}$ des Systems DCh—Styrol.

| Dichloräthan mit | $x_{DCh}$ 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Styrol .... | 0,407 | 0,400 | 0,391 | 0,381 | 0,370 | 0,358 | 0,347 | 0,337 | 0,328 | 0,318 | 0,310 |

$\Delta C_p$ ist positiv annähernd im gleichen Gebiet, in dem $\Delta H$ exotherm ist und negativ dort, wo $\Delta H$ endotherm ist; allerdings fallen die $\Delta C_p$-Werte nahezu noch in die Fehlergrenzen.

Die angegebenen Vorzeichen von $\Delta C_p$ würden bedeuten, daß mit steigender Temperatur eine Annäherung an „athermisches" Verhalten unter Umständen stattfindet.

c) Die Molvolumina.

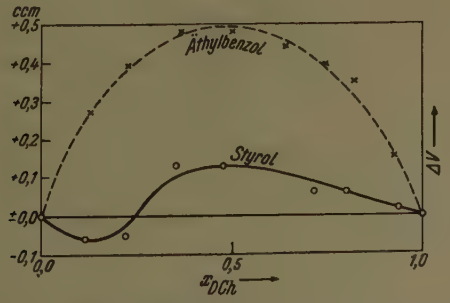



Abb. 9. Die Volumeffekte $\Delta V$ beim System DCh—Styrol bei 20° C (zum Vergleich die $\Delta V$-Werte des Systems DCh—Äthylbenzol).

In Abb. 9 wurde durch die Meßpunkte, die insgesamt von Null nur wenig abweichen, die wahrscheinlichste Kurve gelegt; diese $\Delta V$-Kurve

Tabelle 13. Die Dichten $d_{20}^{20}$ des Systems DCh—Styrol.

| Dichloräthan mit | $x_{DCh}$ | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 |
| Styrol .... | 0,9058 | 0,929 | 0,956 | 0,982 | 1,012 | 1,045 | 1,079 | 1,118 | 1,159 | 1,200 | 1,2499 |

zeigt dann als einzige aller DCh-Systeme im exothermen Gebiet eine wenn auch schwache Kontraktion. Im übrigen bedingt auch in diesem Fall die Doppelbindung im Styrolmolekül gegenüber der Einfachbindung beim Äthylbenzol eine starke Verschiebung von $\Delta V$ in Richtung einer Verminderung des Mischungsvolumens, wie dies auch beim Chlorexsystem der Fall war.

# Zur Kenntnis sterischer Einflüsse auf Ringschlußreaktionen.

Von

**G. Lock* und G. Gergely.**

*(Eingelangt am 8. März 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 11. März 1948.)*

Über den Einfluß der räumlichen Lage auf die Reaktionsfähigkeit cis-trans-isomerer Verbindungen liegen zahlreiche Angaben vor, von denen die bekannteste das Verhalten der $\alpha,\beta$-Äthylen-dicarbonsäuren bei der Wasserabspaltung betrifft; die cis-Form Maleinsäure kann ein Anhydrid bilden, die trans-Form Fumarsäure hingegen nicht.[1] Eine ähnliche Wasserabspaltung kann auch zwischen Hydroxyl- und Carboxylgruppe in der o-Oxy-zimtsäure eintreten; die cis-Form Cumarinsäure spaltet so leicht Wasser ab, daß sie in freier Form gar nicht bekannt ist, schon beim Einleiten von Kohlendioxyd in ihre Salzlösungen kann nur ihr Lacton Cumarin nachgewiesen werden. Die trans-Form Cumarsäure ist hingegen sehr beständig und neigt nicht zur Wasserabspaltung.[2]

Ein weiteres Beispiel liefert das Verhalten von o-Amino-stilben, das in der cis-Form im Gegensatz zur trans-Form die Fähigkeit besitzt, beim Diazotieren und nachfolgender Einwirkung von Kupferpulver in Phenanthren überzugehen.[3] Die Ursache, warum sich bei der *Pschorr*schen Phenanthrensynthese dieses kondensierte Ringsystem bildet,[4] liegt nach *P. Ruggli* und *A. Staub*[3] darin, daß sich bei der Kondensation von o-Nitro-benzaldehyden mit Phenylessigsäuren unter dem Einfluß der Carboxylgruppe die *cis-Form* des Kondensationsproduktes bildet, die die Ringschlußreaktion ermöglicht.

Den Beispielen über den Einfluß der räumlichen Lage von funktionellen Gruppen auf die Reaktionsfähigkeit cis-trans-isomerer Verbindungen

* Derzeitige Anschrift: Unterach a. A., Oberösterreich.

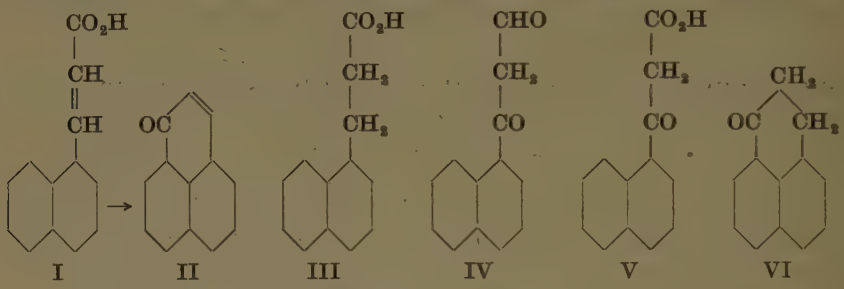
[1] *E. Pelouze*, Liebigs Ann. Chem. **11**, 263 (1834). — *W. Wislicenus*, Liebigs Ann. Chem. **246**, 93 (1888).

[2] *W. H. Perkin*, J. chem. Soc. London **22**, 192 (1869); **31**, 413, 418 (1877). — *A. Williamson*, J. chem. Soc. London **28**, 851 (1875). — *R. Fittig* und *G. Ebert*, Liebigs Ann. Chem. **216**, 140 (1883).

[3] *P. Ruggli* und *A. Staub*, Helv. chim. Acta **19**, 1288 (1936); **20**, 37 (1937).

[4] *R. Pschorr*, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 496 (1896).

wird in dieser Arbeit ein weiteres hinzugefügt, das die Cyclisierung von β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure (I) zu Perinaphthindenon-(1) (II) betrifft. Es ist auffallend, daß das tricyclische Ringsystem des Perinaphthindens, das durch Ringschlußreaktionen von β-[Naphthyl-(1)]-propionsäure (III),[5,6,7,8] von 1-Naphthoyl-acetaldehyd (IV)[9] und von 1-Naphthoyl-essigsäure (V)[10] hergestellt werden kann, aus der leicht zugänglichen β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure (I) bisher nicht durchgeführt worden ist.[11]




Es findet sich im Schrifttum nur eine Angabe von *F. Sachs* und *P. Brigl*,[12] daß β-[2-Chlor-naphthyl-(1)]-acrylsäure unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Zinkchlorid oder Acetanhydrid nicht unter Wasserabspaltung zum Ringschluß gebracht werden kann. Hingegen geht das Dihydroprodukt der β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure β-[Naphthyl-(1)]-propionsäure (III) mit Fluorwasserstoff unter Ringschluß in Perinaphthindanon-(1) (VI) über,[7] dasselbe Ergebnis wird auch bei der Umsetzung von β-[Naphthyl-(1)]-propionylchlorid mit Aluminiumchlorid beobachtet.[5]

Die letztgenannte Umsetzung führt, wenn sie in Nitrobenzollösung auf dem Wasserbade durchgeführt wird, zu einem Reaktionsprodukt, das zum

---

[5] *F. Mayer* und *A. Sieglitz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1844 (1922).

[6] *J. v. Braun*, *G. Manz* und *E. Reinsch*, Liebigs Ann. Chem. **468**, 301 (1928).

[7] *G. Darzens* und *A. Levy*, C. R. Acad. Sci. Paris, **201**, 906 (1936); Chem. Zbl. **1936 I**, 1421.

[8] *L. F. Fieser* und *M. D. Gates*, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2355 (1940); Chem. Zbl. **1941 I**, 889.

[9] *A. Lüttringhaus* und *F. Kacer*, D. R. P. 489571 und 490358; Chem. Zbl. **1930 II**, 468.

[10] *G. Wojack*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1102 (1938).

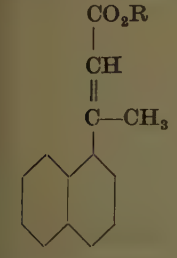
[11] Auch die Cyclisierung von Abkömmlingen der Zimtsäure zu Indenonen ist bisher nur bei substituierten Derivaten gelungen. Auch hier scheint eine manchmal auftretende Reaktionslosigkeit auf ungünstige räumliche Lagerung der Atome zurückzuführen zu sein. Vgl. *W. Roser*, Liebigs Ann. Chem. **247**, 129 (1888) und *A. Banchetti*, Gazz. chim. ital. **69**, 398, 809 (1939); Chem. Zbl. **1940 I**, 47, 2151.

[12] Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2101 (1911).

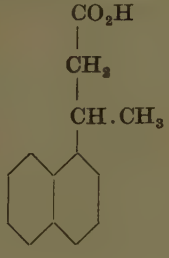
Teil aus Perinaphthindenon-(1) (II) zu bestehen scheint,[6] da es bei der Hydrierung in Perinaphthindanon-(1) (VI) übergeht. Bei 0° hingegen unterbleibt diese Dehydrierung,[13] es bildet sich glatt Perinaphthindanon-(1).[7]

Da also unter den genannten Bedingungen die Carbonsäure mit gesättigter Seitenkette Ringschluß eingehen kann, die mit ungesättigter Seitenkette aber anscheinend nicht, ist es naheliegend anzunehmen, daß die Gegenwart der Doppelbindung die genannte Umsetzung verhindert.

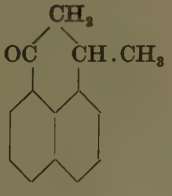
Nach unseren Versuchen geht β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure (I) vom Schmp. 212° mit den üblichen Mitteln keine Ringschlußreaktion ein. Ein Methylhomologes dieser Carbonsäure β-[Naphthyl-(1)]-β-methyl-acrylsäure (VII) verhält sich ebenso. Zur Synthese dieser Carbonsäure VII wird folgender Weg eingeschlagen: 1-Acetyl-naphthalin wird mit Bromessigester und Zink in Benzollösung kondensiert und das Reaktionsprodukt mit Phosphoroxychlorid behandelt, wobei nach vollständiger Wasserabspaltung aus der zum Teil gebildeten Oxysäure β-[Naphthyl-(1)]-β-methyl-acrylsäure-äthylester (VIII) entsteht, der bei der Hydrolyse in β-[Naphthyl-(1)]-β-methyl-acrylsäure (VII) übergeht. Durch Hydrierung des Esters (VIII) mit 1 Mol Wasserstoff in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Platinoxyd und folgender Hydrolyse wurde die bereits auf anderem Wege hergestellte β-[Naphthyl-(1)]-buttersäure (IX) vom Schmp. 109°[14] erhalten. Mit Fluorwasserstoff wandelt sie sich in das noch nicht beschriebene 3-Methyl-perinaphth-indanon-(1) (X) vom Schmp. 62° um, dessen Konstitution aus der Oxydation mit Chromtrioxyd zu Naphthalsäure folgt.



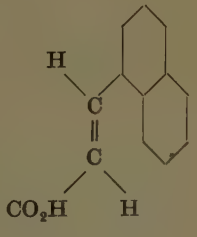

VII R = H
VIII R = $C_2H_5$




IX




X



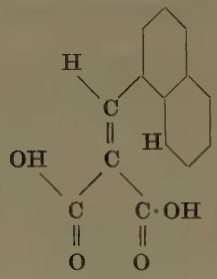

XI

[13] Zum selben Ergebnis führt nach *J. W. Cook* und *L. W. Hewett*, J. chem. Soc. London **1934**, 365; Chem. Zbl. **1934 II**, 1465, die Einwirkung von Zinn(IV)chlorid auf β-[Naphthyl-(1)]-propionsäure bei 120°. Eine ähnliche Umsetzung beobachten *C. F. Koelsch* und *J. A. Anthes*, J. org. Chemistry **5**, 558 (1941); Chem. Zbl. **1941 II**, 3062, bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf 1-Cinnamal-naphthalin, wobei sich ebenfalls Perinaphthindenon-(1) bildet.

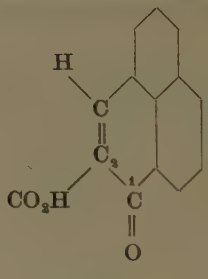
[14] *C. B. Radcliffe, J. R. Sherwood* und *W. F. Short*, J. chem. Soc. London **1931**, 2293; Chem. Zbl. **1932 I**, 63. — *L. F. Fieser, L. M. Joshel* und *A. M.*

Es findet sich also auch bei diesem Methylhomologen das merkwürdige Verhalten, daß die ungesättigte Carbonsäure im Gegensatz zur gesättigten Carbonsäure keinen Ringschluß eingeht. Man kann auch hier annehmen, daß die Reaktionsverhinderung sterische Ursachen hat, das heißt in der räumlichen Lage der betreffenden Atomgruppen begründet ist. Falls die bekannte $\beta$-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure vom Schmp. 212° trans-Konfiguration XI besäße, wäre es leicht verständlich, daß diese infolge der ungünstigen Lage der Carboxylgruppe keinen Ringschluß eingehen könnte.

Wenn die Ringschlußmöglichkeit der $\beta$-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure von ihrer Konfiguration abhängt, dann muß die leicht erhältliche 1-Naphthal-malonsäure (XII), von der ja nur eine Konfiguration möglich ist, da sie gleichartige Substituenten an einem der beiden Kohlenstoffatome der Doppelbindung gebunden enthält, eine Ringschlußreaktion eingehen können. Das ist tatsächlich der Fall, 1-Naphthal-malonsäure (XII) wandelt sich unter dem Einfluß von Fluorwasserstoff in eine gelbgrüne Oxo-carbonsäure um, die keinen scharfen Schmp. besitzt, sondern beim Erwärmen sich je nach der Anheizzeit bei 250 bis 285° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung zersetzt. Ihr kommt die Konstitution einer Perinaphthindenon-(1)-carbonsäure-(2) (XIII) zu.



XII



XIII

Perinaphthindenon-(1)-carbonsäure-(2) kann nach dem D. R. P. 614940 aus 2,3-Oxy-naphthoesäure mit Glycerin und Schwefelsäure hergestellt werden, ihr Schmp. wird mit 237 bis 238° angegeben,[15] in neuerer Zeit mit 284,5 bis 285° unter Gasentwicklung, nach vorherigem Sintern bei 275°.[16] Die voneinander abweichenden Angaben dürften auf verschiedenen Anheizzeiten beruhen; bei raschem Erhitzen können Zersetzungspunkte bis über 280° beobachtet werden, während bei langsamem Erhitzen die Zersetzung schon bei 240 bis 260° eintritt.

---

*Seligman*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2134 (1939); Chem. Zbl. **1939 II**, 2820. — *W. E. Bachmann* und *R. O. Edgerton*, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2219 (1941); Chem. Zbl. **1941 I**, 3221.

[15] *M. A. Kunz* und *G. Kochendoerfer*, Chem. Zbl. **1935 II**, 3832.

[16] *L. F. Fieser* und *L. W. Newton*, J. Amer. chem. Soc. **64**, 917 (1941); Chem. Zbl. **1943 II**, 23.

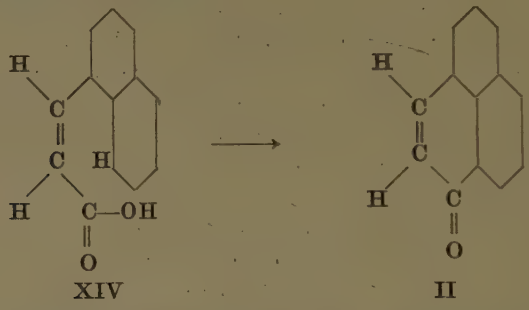
Eine Zerlegung der durch Cyclisierung von 1-Naphthal-malonsäure erhaltenen Carbonsäure XIII in isomere Bestandteile durch Kristallisation oder durch chromatographische Adsorption gelingt nicht. Ihre Konstitution ergibt sich aus der Überführbarkeit in das bereits beschriebene Perinaphthindenon-(1)-carbonsäurechlorid-(2) vom Schmp. 211°[16] und der glatten Umwandlung in Perinaphthindenon-(1) (II) vom Schmp. 155° durch Erhitzen in Chinolinlösung in Gegenwart von Kupferpulver.

Die Angabe von *L. F. Fieser* und *L. W. Newton*,[16] daß die Carbonsäure XIII durch direktes Erwärmen im Vakuum von 3 bis 5 mm in ein Keton übergeht, das durch Kristallisation reines Perinaphthindenon-(1) (II) gibt, können wir nicht bestätigen. Verschiedene Fraktionen der Carbonsäure XIII geben beim Erwärmen im Vakuum von 1 bis 11 mm stets etwa 60% eines Ketongemisches vom Schmp. 125 bis 130°, das weder durch Kristallisation noch durch Destillation gereinigt werden kann, erst durch wiederholte chromatographische Adsorption an Aluminiumoxyd kann eine vollständige Trennung der Bestandteile erzielt werden.

Das Ketongemisch besteht aus ungefähr gleichen Teilen Perinaphthindenon-(1) (II) und Perinaphthindanon-(1) (VI). Es tritt also bei der Decarboxylierung der Carbonsäure XIII teilweise Hydrierung der Doppelbindung ein. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die früher erwähnte Cyclisierung β-[Naphthyl-(1)]-propionsäure (III) in Nitrobenzollösung mit Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade, die zu einem Ketongemisch vom Schmp. 140 bis 143° führt,[6] ebenfalls ein Gemisch von II und VI liefert.

Nach den bisherigen Ergebnissen kann man annehmen, daß die Ringschlußreaktion von β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure (I) nur darum versagt, weil die ungesättigte Carbonsäure in der trans-Form (XI) vorliegt, in der wegen der großen räumlichen Entfernung der betreffenden Atome bzw. Atomgruppen keine Wasserabspaltung in diesem Sinne eintreten kann. Wir haben zur Bestätigung dieser Annahme daher die stereoisomere cis-β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure (XIV) hergestellt und bezüglich einer Ringschlußreaktion untersucht. Zur Herstellung dieser Carbonsäure ist die teilweise Hydrierung von 1-Naphthyl-propiolsäure und die Bestrahlung der trans-Säure mit ultravioletttem Licht versucht worden. Die partielle Hydrierung der 1-Naphthyl-propiolsäure in Methanollösung bei Gegenwart von Platinoxyd mit 1 Mol Wasserstoff liefert hauptsächlich β-[Naphthyl-(1)]-propionsäure (III), während ein Teil des Ausgangsproduktes unverändert bleibt. Ebensowenig führt die Bestrahlung der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der trans-β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure vom Schmp. 212° im Quarzgefäß selbst nach wochenlanger Bestrahlung zu einem befriedigenden Erfolg. Hingegen liefert die Bestrahlung der Benzollösung dieser Säure bei 60 bis 70° nach 20 Stdn. etwa

28% der stereoisomeren Säure. Cis-$\beta$-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure (XIV) ist, wie die meisten cis-Säuren, wesentlich leichter löslich als die trans-Form und zeigt einen tieferen Schmp. Sie bildet farblose Kristalle vom Schmp. 145°, die sehr beständig sind und erst bei mehrfacher Destillation, insbesondere bei Gegenwart geringer Mengen *Jod* sich in die trans-Form (XI) umlagern. Die Carbonsäure XIV gibt bei der Bromanlagerung die auf gleiche Weise auch aus der trans-Form erhältliche $\beta$-[Naphthyl-(1)]-$\alpha,\beta$-dibrom-propionsäure. Beim Auflösen in Fluorwasserstoff wandelt sich cis-$\beta$-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure (XIV) glatt in Perinaphthindenon-(1) (II) um:




XIV II

Diese neue Perinaphthindenon-Synthese aus Naphthalin ist ein Beweis für die Konfiguration der cis-$\beta$-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure, denn nur die cis-Form besitzt die für einen Ringschluß günstige Atomanordnung.

## Experimenteller Teil.

*$\beta$-Methyl-$\beta$-[naphthyl-(1)]acrylsäure-äthylester* (VIII). 17 g 1-Acetylnaphthalin[17] wurden mit 20 g Bromessigsäureäthylester, 8 g Zink und 80 ccm Benzol auf dem kochenden Wasserbad erhitzt, bis unter Dunkelfärbung und Selbsterwärmung eine heftige Reaktion eintrat. Drei derartige Ansätze wurden vereinigt und 12 Stdn. weiter erhitzt. Nach Abgießen von unverbrauchtem Zink wurde mehrmals mit verd. Schwefelsäure und mit Wasser gewaschen, die Benzollösung getrocknet und im Vak. destilliert. Das Destillat (60 g) wurde mit 20 ccm Phosphoroxychlorid und 250 ccm Benzol 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, das Produkt mit Wasser gewaschen, die Benzolschicht durch Papier filtriert und im Vak. destilliert: 44 g vom $Sdp._{12\,mm}$: 180 bis 205°. Nach sorgfältiger Rektifikation wurden drei Fraktionen erhalten; die erste vom $Sdp._{13\,mm}$: 175 bis 180° (6,8 g) und die zweite vom $Sdp._{13\,mm}$: 190 bis 195° (13,5 g) enthielten 36 bzw. 26% 1-Acetyl-naphthalin (als Pikrat bestimmt[17]), von dem sie nicht vollständig zu trennen waren. Die dritte

[17] *A. St. Pfau* und *A. Ofner*, Helv. chim. Acta **9**, 669 (1926). — *G. Lock*, Mh. Chem. **74**, 77 (1942).

Fraktion, 21,3 g vom $Sdp._{13\,mm}$: 195 bis 200°, war β-Methyl-β-[naphthyl-(1)]-acrylsäure-äthylester (VIII). Er bildet eine rötlich gefärbte, ölige Flüssigkeit.

$C_{16}H_{16}O_2$ (240,1). Ber. C 80,0, H 6,67. Gef. C 80,26, 79,99, H 6,84, 6,57.

*β-Methyl-β-[naphthyl-(1)]-acrylsäure* (VII). 4,4 g des Esters VIII wurden mit 500 ccm 25%iger methylalkohol. Kalilauge 24 Stdn. gekocht, mit Wasser verdünnt und mit einer zur Neutralisation ungenügenden Menge Salzsäure versetzt. Nach Verdampfen des Alkohols und Entfernung von Schmieren durch Ausschütteln mit Äther wurde die wäßrige Lösung angesäuert und ausgeäthert. Als Ätherrückstand verblieben 3,4 g β-Methyl-β-[naphthyl-(1)]-acrylsäure (VII) vom Schmp. 185° (aus Äther-Petroläther), das sind 88% d. Th.

$C_{14}H_{12}O_2$ (212). Ber. C 79,25, H 5,66. Gef. C 79,11, H 5,78.

*β-[Naphthyl-(1)]-buttersäure* (IX). 5,3 g β-Methyl-β-[naphthyl-(1)]-acrylsäure-äthylester (VIII) wurden in 40 ccm Alkohol gelöst, mit 0,1 g Platinoxyd versetzt und bis zur Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff hydriert. Nach Abfiltrieren vom Katalysator wurde das Filtrat mit 25%iger alkohol. Kalilauge gekocht, angesäuert, der Alkohol abdestilliert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand (2,9 g) wurde aus heißem Wasser umkristallisiert: 1,1 g β-[Naphthyl-(1)]-buttersäure vom Schmp. 109°.[14]

*3-Methyl-perinaphthindanon-(1)* (X). 0,8 g β-[Naphthyl-(1)]-buttersäure (IX) wurden mit 20 g Fluorwasserstoff versetzt und 1 Stde. bei 10° einwirken gelassen. Nach üblicher Aufarbeitung wurde durch Vakuumdestillation ein hellgelbes Öl erhalten, das beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrte. Ausbeute: 0,63 g, das sind 86% d. Th. Der Rohschmp. von 57 bis 59° konnte durch Kristallisation aus Äther-Petroläther auf 62° erhöht werden. Hellgelbe Nadeln, leichtlöslich in Alkohol, Äther und Benzol.

$C_{14}H_{12}O$ (196,2). Ber. C 85,68, H 6,17. Gef. C 85,44, H 6,37.

*Oxim.* 0,05 g 3-Methyl-perinaphthindanon-(1) wurden durch mehrstündiges Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in wäßrig-alkohol. Lösung hergestellt. Aus Alkohol oder Äther-Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 130° (korr., u. Zers.).

$C_{14}H_{13}ON$ (211,2). Ber. N 6,63. Gef. N 6,44.

*Oxydation.* 0,1 g 3-Methyl-perinaphthindanon-(1) wurde mit überschüssigem Chromtrioxyd in Essigsäure oxydiert. Nach üblicher Aufarbeitung wurden durch Vakuumdestillation rotgelbe Kristalle erhalten, die nach Waschen mit Äther und Sublimation im Vak. farblos wurden. Sie erwiesen sich als Naphthalsäureanhydrid, Schmp. 270° (korr., bei 260 bis 265° trat rasche Sublimation ein).

*Perinaphthindenon-(1)-carbonsäure-(2)* (XIII). 20 g 1-Naphthalmalonsäure (XII) wurden mit 100 g Fluorwasserstoff bei 0°, später bei Raum-

temperatur in einem Kupferkolben stehen gelassen. Nach Abdampfen des Fluorwasserstoffes wurde der Rückstand in heißer Sodalösung aufgenommen, filtriert und mit verd. Salzsäure angesäuert. Der gelbgrüne Niederschlag wurde aus 2 l Essigsäure unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert: 16 g Perinaphthindenon-(1)-carbonsäure-(2) (XIII) (87% d. Th.). Durch vielfach wiederholte Kristallisation aus Essigsäure, Dioxan oder Chlorbenzol konnten die Zersetzungspunkte von 240 bis 260°, bei raschem Erhitzen bis über 280° nicht wesentlich geändert werden. Eine nach dem D. R. P. 614940[15] hergestellte Carbonsäure XIII verhielt sich ähnlich, ihre Zersetzungspunkte lagen bei 240 bis 250°. Schmp. und Mischschmp. des Chlorides der Carbonsäure XIII lagen bei 211°.[16]

*Thermische Zersetzung der Perinaphthindenon-(1)-carbonsäure-(2).* 10 g Carbonsäure XIII wurden in einem waagrecht liegenden Kjehldal-Kolben entweder bei 2 bis 3 mm oder bei 11 mm Vak. auf 250 bis 300° (im Bade) erhitzt, wobei ein erstarrendes gelbes Öl überdestillierte (5,5 g vom Schmp. 125 bis 130°). Dieses wurde in Äther aufgenommen, die Lösung mit Sodalösung gewaschen und abgedampft. Durch Vakuumdestillation des Ätherrückstandes konnten keine einheitlichen Produkte erhalten werden, auch Kristallisation aus Methanol lieferte nur ein Ketongemisch vom Schmp. 130 bis 140°. Dieses wurde daher in Benzol gelöst und nach Zugabe von Benzin auf Aluminiumoxyd (nach *Brockmann*) aufgezogen. Durch vorsichtige Elution mit methanolhaltigem Äther wurde ein farbloses Eluat erhalten, aus dem nach Verdampfen des Lösungsmittels 0,9 g farblose Kristalle (Schmp. 65 bis 67°) erhalten wurden, die nach Kristallisation aus Äther-Petroläther und folgender Hochvakuumdestillation den Schmp. 82 bis 83° von Perinaphthindanon-(1) (VI) zeigten. Ein Mischschmp. mit einem aus β-[Naphthyl-(1)]-propionsäure (III) und Fluorwasserstoff erhaltenen Keton VI[8] zeigte keine Erniedrigung. Sein Oxim hatte den Schmp. und Mischschmp. 125 bis 126°.[8] Durch vollständige Elution des Aluminiumoxydes mit einem Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol konnte 1 g Perinaphthindenon-(1) (II) vom Schmp. und Mischschmp. 154° erhalten werden.

Zur Bestimmung des Mengenverhältnisses der beiden Ketone aus einer nach *L. F. Fieser* und *L. W. Newton*[16] hergestellten Carbonsäure XIII wurde eine chromatographische Adsorptionsanalyse durchgeführt. 1 g Ketongemisch wurde in 10 ccm Benzol gelöst, mit 50 ccm Benzin (Sdp. 60 bis 80°) versetzt, auf eine 20 cm hohe Säule von standardisiertem Aluminiumoxyd aufgezogen und mit Benzin entwickelt. Da durch nachfolgende vorsichtige fraktionierte Elution mit methanolhaltigem Benzin nur eine teilweise Trennung zu erzielen war, mußten die erhaltenen Eluate nach Entfernung des Alkoholes durch Waschen mit Wasser oder Eindampfen abermals der chromatographischen Adsorptionsanalyse unterworfen werden. Diese Operationen wurden bis zur Schmp.-Konstanz durchgeführt.

Es wurden erhalten: 0,54 g Perinaphth-indenon-(1) (II) von Schmp. 155° und 0,44 g Perinaphthindanon (VI) vom Schmp. 83°. Damit in Über-

einstimmung stehen die Schmp. von Gemischen von reinen, auf anderem Wege hergestellten Ketone II und VI, die kein Eutektikum erkennen lassen.

| Prozentgehalt des Gemisches an Perinaphthindenon-(1).. | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Schmelzpunkt (° C)..... | 83 | 91 | 99 | 105 | 112 | 120 | 128 | 134 | 141 | 147 | 155 |

*Decarboxylierung der Carbonsäure XIII in Chinolin.* 1 g Perinaphthindenon-(1)-carbonsäure-(2) wurde in 100 ccm Chinolin gelöst, mit 0,1 g Kupferpulver versetzt und 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Nach Aufnahme des Reaktionsproduktes in Äther, Waschen der ätherischen Lösung mit verd. Schwefelsäure und mit Sodalösung wurde abgedampft. Der gelbe kristalline Rückstand wurde im Vak. destilliert, wobei 0,51 g Perinaphthindenon-(1) (II) vom Schmp. und Mischschmp. 155° erhalten wurden.

*Trans-β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure* (XI).

Der Schmelzpunkt der β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure liegt nach mehreren Angaben bei 205 bis 212°, hingegen gaben *H. Willstädt* und *G. Scheiber*,[18] die die Carbonsäure durch Decarboxylierung von 1-Naphthal-malonsäure (XII) erhielten, den Schmp. 129 bis 130° an. Wiederholtes Nacharbeiten der Angaben dieser Autoren führten aber immer zu einer Carbonsäure vom Schmp. 212° (korr.). — Die Herstellung dieser Carbonsäure erfolgt am zweckmäßigsten durch Kondensation von 1-Naphthaldehyd mit Malonsäure bei Gegenwart von Piperidin, wobei gleichzeitig Decarboxylierung eintritt.

20 g 1-Naphthaldehyd, 13 g Malonsäure und 1 ccm Piperidin wurden 1 Stde. auf dem Wasserbade und schließlich kurze Zeit auf 140 bis 150° bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhitzt. Durch Kristallisation aus Essigsäure oder Methanol wurden 26 g β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure in farblosen Nadeln vom Schmp. 212° (korr.) erhalten, das sind 92% d. Th.

β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure vom Schmp. 212° bleibt bei der Einwirkung von Fluorwasserstoff unverändert. Konz. Schwefelsäure greift bei Raumtemperatur ebenfalls nicht an, bei erhöhter Temperatur erfolgt Sulfurierung zu wasserlöslichen Produkten.

*Cis-β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure* (XIV). Eine Lösung von 10 g trans-β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure (Schmp. 212°) in 1,3 l Benzol wurden in einer Quarzflasche 20 Stdn. bei etwa 60 bis 70° mit einer Quecksilberdampflampe bestrahlt. Die Benzollösung wurde mit Sodalösung ausgeschüttelt, die alkalische Lösung angesäuert und ausgeäthert. Die getrocknete Ätherlösung wurde auf 100 ccm eingeengt und mit 100 ccm Petroläther versetzt, wobei unverändertes Ausgangsmaterial ausfiel. Durch Abdampfen des Filtrates wurden 2,9 g cis-β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure (XIV) vom Schmp. 143 bis 145° erhalten, das sind 29% d. Th.

$C_9H_8O_2$ (198,2). Ber. C 78,77, H 5,05. Gef. C 78,30, H 5,31.

[18] Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 466 (1934).

*Umlagerung;* 0,1 g cis-β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure wurde mit einem Körnchen Jod geschmolzen und abdestilliert; es bildeten sich 0,098 g trans-β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure vom Schmp. 210°. Dieselbe Umlagerung konnte auch ohne Zugabe von Jod durch mehrmalige Vakuumdestillation erreicht werden.

*Bromierung;* 0,198 g cis-β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure wurden in 5 ccm Äther aufgenommen und im Sonnenlicht mit einer Lösung von 1,62 g Brom in 100 ccm Äther versetzt. Nach Zugabe von Petroläther wurde eingeengt, wobei 0,337 g β-[Naphthyl-(1)]-α,β-dibrom-propionsäure vom Schmp. und Mischschmp. 186° (u. Zers.)[19] erhalten wurden, das sind 93,5% d. Th.

*Perinaphthindenon(1)* (II). 0,5 g cis-β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure wurden in 10 ccm Fluorwasserstoff eingetragen und 1 Stde. stehen gelassen. Nach Abdampfen des Fluorwasserstoffes wurde mit Wasser verdünnt, in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen und abgedampft. Durch Vakuumdestillation des Ätherrückstandes wurden 0,372 g Perinaphthindenon-(1) (II) vom Schmp. und Mischschmp. 155° erhalten, das sind 82% d. Th. Das Oxim zeigte den Schmp. und Mischschmp. 165° (Lit.: 167°).[16]

---

[19] *E. Brandis,* Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 2148 (1889).

# Über osmotische und Quellungsgleichgewichte von Polystyrol.

Von

**J. W. Breitenbach** und **H. P. Frank.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

*(Eingelangt am 17. März 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 15. April 1948.)*

Die begrenzte Mischbarkeit zweier niedrigmolekularer Flüssigkeiten ist eine energetisch bedingte Erscheinung. Die Entmischung ist hier ein Extremfall für endotherme Mischungen. Aus den gleichen Gründen kann es auch bei Systemen, deren eine Komponente ein hochmolekularer Stoff ist, zur Entmischung kommen. Für einen solchen Fall ist es charakteristisch, daß die Konzentration des Polymeren in einer Phase sehr gering ist, die Aktivität der Flüssigkeit in der Phase, die das Polymere enthält, also praktisch gleich eins wird.

Außer dieser energetisch bedingten beschränkten Mischbarkeit ist bei den Hochmolekularen noch eine ganz andersartige möglich, und zwar dann, wenn zwischen den Fadenmolekeln des Hochpolymeren eine gewisse Anzahl von chemischen Bindungen vorhanden ist. Solche vernetzte Hochpolymere können sich auch bei günstigen energetischen Bedingungen in einer Flüssigkeit nicht vollständig lösen, sondern entsprechend ihrer inneren Struktur — ihrem Vernetzungsgrad — nur eine beschränkte Menge Flüssigkeit unter Beibehaltung ihrer Gestalt aufnehmen. Diese Erscheinung wird als begrenzte Quellbarkeit bezeichnet. Da es sich hier um ein Gleichgewicht mit der reinen Flüssigkeit handelt, erreicht die Aktivität der Flüssigkeit im Polymeren im Gleichgewicht streng den Wert eins.

Quellungssysteme von der zuletzt beschriebenen Art, oder, wie wir kurz sagen wollen „Quellungen", sind in vielen Beziehungen wichtig, z. B. bilden sie das Milieu, in dem sich ein großer Teil der Lebensvorgänge abspielen. Abgesehen davon ist die Behandlung von Systemen, in denen für eine Komponente der Begriff des Molekulargewichts seine Bedeutung verliert, grundsätzlich interessant.

Wir haben als chemisch möglichst gut definierte Modellsubstanz für unsere Untersuchungen Mischpolymerisate von Styrol mit wenig p-Divinylbenzol verwendet,[1] welches wir nach Entfernung der noch löslichen Anteile durch Extraktion mit Benzol in verschiedenen organischen Flüssigkeiten quellen ließen.

Es schien uns wichtig, an diesem homöopolaren System, bei dem sich die Vernetzungsstellen chemisch fast nicht von den Kettengliedern unterscheiden, die für die Quellung charakteristischen thermodynamischen Funktionen zu ermitteln und einen Vergleich mit den entsprechenden Funktionen für Lösungen löslicher unvernetzter Polystyrole durchzuführen.

## I. Verwendete Substanzen.

Polystyrol 1: Eine Fraktion eines durch Polymerisation während 48 Stdn. bei 100° C rein thermisch polymerisierten Styrols. Verwendet für osmotische Messungen und Entquellungsmessungen. $[\eta]$ in Toluol = 0,0845.

Polystyrol 2: Eine Fraktion eines unter den gleichen Bedingungen wie Polystyrol 1, aber bei 150° C hergestellten Polymerisates. Verwendet für osmotische Messungen. $[\eta]$ in Toluol = 0,0468.

Polystyrol 3: Mischpolymerisat aus Styrol und 0,09% p-Divinylbenzol. Polymerisiert mit 0,5% Benzoylperoxyd während 24 Stdn. bei 65° C. Extrahiert mit Benzol. Ein unter den gleichen Bedingungen, aber ohne p-Divinylbenzol hergestelltes Polymerisat ergibt $[\eta]$ in Toluol = 0,078.

Polystyrol 4: Ebenso wie Polystyrol 3, aber mit 0,12% p-Divinylbenzol.
Polystyrol 5: Ebenso wie Polystyrol 3, aber mit 0,15% p-Divinylbenzol.
Polystyrol 6: Ebenso wie Polystyrol 3, aber mit 0,3% p-Divinylbenzol.

Die verwendeten Flüssigkeiten Benzol, Toluol, Methyläthylketon, Chloroform, Dioxan, Aceton, Cyclohexan und Methanol wurden in bestmöglich erhältlichem Reinheitsgrad verwendet, getrocknet und durchwegs einmal fraktioniert.

Tabelle 1.

| Nr. | p-Divinylbenzolgehalt in Gewichtsprozenten | Benzollösliche Anteile in Gewichtsprozenten | Gleichgewichtsquellung in Benzol, 20° C, Gewichtsbruch Polystyrol |
|---|---|---|---|
| 3 | 0,09 | 29,7 | 0,0290 |
| 4 | 0,12 | 18 7 | 0,0460 |
| 5 | 0,15 | 14,2 | 0,0690 |
| 6 | 0,3 | 1,6 | 0,1365 |

In Tabelle 1 soll ein kurzer vorläufiger Überblick über das Quellungsverhalten der von uns verwendeten vernetzten Polystyrole 3 bis 6 gegeben werden. Im Mischungsbereich unterhalb ungefähr 0,05% p-Divinyl-

[1] *H. Staudinger* und *W. Heuer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1164 (1935).

benzol entstehen bei den gewählten Polymerisationsbedingungen lösliche Polymerisate, deren Grundviskosität allerdings gegenüber unter gleichen Bedingungen polymerisiertem reinem Styrol erhöht ist. Oberhalb 0,3% p-Divinylbenzol entstehen sogenannte inhomogene Polymerisate,[2] die für unsere Zwecke nicht verwendbar sind.

## II. Versuchsmethodik.

Das erste Ziel unserer Untersuchungen war die Bestimmung der partiellen molaren freien Verdünnungsenthalpie $\Delta G_1$ sowie deren Temperaturabhängigkeit bei begrenzt quellbaren und bei löslichen Polystyrolen, woraus sich die partielle molare Verdünnungsentropie $\Delta S_1$ und die partielle molare Verdünnungsenthalpie $\Delta H_1$ berechnen lassen.

$\Delta G_1$ ist durch die Beziehung

$$\Delta G_1 = -\pi \cdot V_1 \tag{1}$$

gegeben, wobei $\pi$ den osmotischen Druck bzw. den Quellungsdruck und $V_1$ das partielle Molvolumen der Flüssigkeitskomponente in der Lösung bzw. Quellung von bestimmter Zusammensetzung bedeutet. Diese beiden Größen sind also experimentell zu ermitteln.

*1. Messung des osmotischen Druckes.* Es wurde im wesentlichen die von *G. V. Schulz* beschriebene Methode und Apparatur angewendet.[3] Die verwendeten Osmometer hatten einen Fassungsraum von ungefähr 5 ccm. Nach Einfüllen der Lösung und Aufsetzen der Kapillare wurde unter Berücksichtigung der kapillaren Steighöhe der Flüssigkeit diejenige Niveaudifferenz gegenüber dem äußeren Flüssigkeitsniveau eingestellt, die etwa zu erwarten war. Die Messungen wurden bei 20,00° C ($\pm$ 0,03) in einem Wasserthermostaten durchgeführt. Es wurde nun die Gleichgewichtseinstellung des Meniskus abgewartet und erst nach mindestens zwölfstündiger Konstanz derselben die Messung unterbrochen. Hierauf wurde das gesamte Osmometer, ohne die osmotische Zelle aus der umgebenden Flüssigkeit zu entfernen, in einen zweiten Thermostaten von 40,00° C ($\pm$ 0,05) eingebracht. Infolge thermischer Ausdehnung der Lösung stieg der Meniskus innerhalb kurzer Zeit stark an, wobei sich natürlich das Volumen der Lösung beträchtlich ändert. Nachdem die thermische Ausdehnung zum Stillstand gekommen war, wurde wieder durch Änderung des äußeren Flüssigkeitsniveaus der bei 40,0° C zu erwartende Wert eingestellt und die Gleichgewichtseinstellung in der gleichen Weise wie oben abgewartet. Anschließend wurde nochmals bei 20,0° C gemessen, und falls die beiden Messungen bei 20,0° C nicht innerhalb $\pm$ 1% übereinstimmten, wurde die Meßreihe verworfen. Die Messungen bei 20 und 40° wurden schließlich rechnerisch auf konstantes Volumen bezogen, was bei Kenntnis des Zellvolumens, des Kapillarradius sowie der Art der Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration leicht möglich ist.

Als Membranen wurden zum Teil Ultracellafilter fein, zum Teil feinst verwendet. Ein Unterschied zwischen diesen beiden Typen hinsichtlich

---

[2] *J. W. Breitenbach* und *H. P. Frank*, Mh. Chem. **78**, 293 (1948).

[3] *G. V. Schulz*, Z. physik. Chem., Abt. A **176**, 317 (1936).

des osmotischen Gleichgewichtes war nicht festzustellen. Die Undurchlässigkeit der Membranen für Polymermolekel wurde in der Weise geprüft, daß die Gesamtmenge der äußeren Flüssigkeit (ungefähr 300 ccm) auf wenige Kubikzentimeter eingedampft wurde und durch ausreichende Zugabe von Äthanol das eventuell aus der Zelle ausgetretene Polystyrol gefällt wurde. Diese Prüfung verlief durchwegs negativ, d. h. es traten höchstens minimale Trübungen auf. Die Membranen wurden in der von *G. V. Schulz* angegebenen Weise für die Messung in entsprechenden Lösungsmitteln vorbereitet.

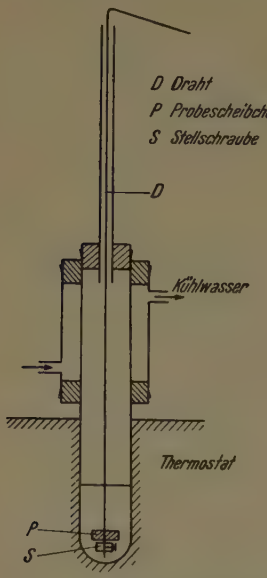



Abb. 1. Gerät für Quellungs- bzw. Entquellungsmessungen.

Als Dichtungsmittel für den Schliffaufsatz wurde in Benzol und Toluol ein Gemisch aus Glyzerin, Mannit und Dextrin[4] und für Methyläthylketon Apiezonfett R (Leybold) verwendet.

Gemessen wurde, wie bereits erwähnt, in Benzol, Toluol und Methyläthylketon bei 20,0 und 40,0° C (in einem Fall auch bei 60,0° C), die Konzentration an Polystyrol wurde zwischen 10 g und 30 g pro Liter Lösung variiert.

*2. Messung des Quellungsdruckes.* Wir versuchten zuerst den Quellungsdruck nach der von *Posnjak*[5] angegebenen Methode zu messen. Wir mußten die *Posnjak*sche Apparatur in einigen Punkten abändern, da uns Quellungsdrucke in der Nähe des Quellungsgleichgewichtes, also sehr wenig von Null verschieden, interessierten. Wir verzichten hier auf eine nähere Beschreibung unserer Apparatur und der damit erhaltenen Ergebnisse, die zwar größenordnungsmäßig richtig, aber doch nicht genau genug für eine quantitative thermodynamische Auswertung waren.

Zur exakten Bestimmung des Quellungsdruckes verwendeten wir schließlich die von *Boyer*[6] angegebene Entquellungsmethode. Sie beruht darauf, daß die Aktivität der im Gleichgewicht mit der Quellung befindlichen Flüssigkeit durch Auflösen eines Stoffes erniedrigt wird, der infolge seiner Molekülgröße nicht in das Gel eindringen kann. Im Gleichgewicht ist dann der Quellungsdruck des Gels gleich dem osmotischen Druck der Lösung. Da wir zu dem eingangs erwähnten Vergleich sowieso osmotische Messungen an löslichen Polystyrolen durchführen mußten, verwendeten wir auch für die Entquellungsmessungen Polystyrollösungen von gemessenen osmotischen Drucken.

Die Messungen wurden in der Weise durchgeführt, daß zylindrische Scheibchen von Polystyrol 3, 4 und 5 in der entsprechenden Flüssigkeit gequollen wurden. Die Proben wurden dann an einem Draht aufgespießt und durch eine Stellschraube fixiert in die Quellungsflüssigkeit eingebracht (s. Abb. 1). Die Versuchsgefäße waren oben mit einem Kühlmantel und mit einem Rückflußrohr versehen, um Verdampfung von Flüssigkeit zu verhindern. In dieser Form wurden die Proben bis zur Gleichgewichtseinstellung

[4] *Meloche* und *Frederich*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3265 (1932).
[5] *E. Posnjak*, Kolloid-Beih. **12**, 417 (1912).
[6] *R. F. Boyer*, J. chem. Physics **13**, 363 (1945).

im Wasserthermostaten bei 20,0° C belassen. Die Probe wurde dann mit Hilfe des Drahtes herausgezogen, die Stellschraube gelöst, die Probe vorsichtig von anhaftender Flüssigkeit befreit und gewogen. Bei Quellen in relativ konzentrierten Lösungen, die dementsprechend viskos waren, wurde das Scheibchen nach der Gleichgewichtseinstellung rasch mit dem entsprechenden Lösungsmittel abgespült, um anhaftende Flüssigkeit zu entfernen, vorsichtig von anhaftendem Lösungsmittel befreit und wie oben gewogen.

Bei den Messungen bei hoher Temperatur (60,0°) wurde, um ein Verdampfen von Lösungsmittel beim Öffnen des Gefäßes nach Möglichkeit zu verhindern, vor dem Öffnen das Gleichgewicht durch kurzwährendes Abkühlen in Eiswasser eingefroren und dann wie oben weiterbehandelt.

Eine derartige kurze Abschreckung ändert den Gleichgewichtswert des Quellungsgrades nicht in meßbarem Ausmaß, wie experimentell überprüft wurde. Dies ist begreiflich, wenn man die Langsamkeit der Gleichgewichtseinstellung in derartigen Fällen in Erwägung zieht.

Die Flüssigkeitsmenge war in Bezug auf das Gewicht der gequollenen Probe so gewählt, daß die beim Entquellen aus der Probe austretende Flüssigkeit praktisch keine Konzentrationsänderung in der flüssigen Phase verursachte.

Es wurde jeweils an einer Probe mehrmals hintereinander bei 20,0 und 60,0° C gemessen, um die reversible Gleichgewichtseinstellung zu kontrollieren.

Nach Durchführung einer Versuchsreihe, d. h. Entquellungsmessungen bei steigender Konzentration der Lösung bei 20,0 und 60,0° C an ein und demselben Scheibchen, wurde dieses zuerst in Alkohol entquollen und hierauf bei etwa 100° C im Vakuum getrocknet und gewogen. Trotz der verhältnismäßig primitiven Versuchsmethodik sind die Meßergebnisse recht gut reproduzierbar.

*3. Volumänderung beim Mischen.* Um $V_1$ bzw. die Differenz zwischen $V_1$ und $V_0$ zu bestimmen, wurde folgende Methode angewendet: In einem Dilatometer wurde die Volumänderung gemessen, die beim Quellen von Polystyrol 4 bei 20,0° C in verschiedenen Flüssigkeiten auftritt. Diese Methode hat gegenüber den sonst in solchen Fällen üblichen Dichtemessungen den Vorteil einer sehr wesentlich erhöhten Empfindlichkeit.

## III. Ergebnisse.

*1. Osmotischer Druck.* Die Ergebnisse unserer osmotischen Messungen sind in Abb. 2, 3, 4 und in Tabelle 2 zusammengefaßt.

In dem von uns untersuchten Konzentrationsbereich nehmen sowohl bei 20,0 als auch bei 40,0° C die $\pi/c$-Werte linear mit $c$ zu. Die Neigung der $\pi/c$-Geraden ist für Polystyrol 1 und 2 in Toluol innerhalb der Meßgenauigkeit identisch. Bei linearer Extrapolation $\lim_{c \to 0} \pi/c$, wie von einigen Autoren vorgeschlagen wurde, ergeben sich in verschiedenen Lösungsmitteln sehr verschiedene Grenzwerte (Abb. 3, 4), das heißt verschiedene Molekulargewichte. Wenn man nun das Molekulargewicht des Polystyrols für die Grenze $c \to 0$ als lösungsmittelunabhängig ansehen will, so ist man gezwungen, eine Krümmung der $\pi/c$-Funktion im Bereich sehr kleiner Konzentrationen anzunehmen. Diese Ansicht wird durch

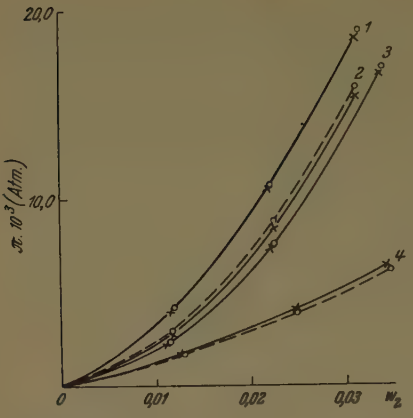



Abb. 2. Osmotischer Druck $\pi$ in Abhängigkeit vom Gewichtsbruch des Polystyrols in der Lösung $w_2$ bei 20,0 und 40,0° C.
1. Polystyrol 2 in Toluol
20,0° — × —, 40,0° —○—,
2. Polystyrol 1 in Benzol
20,0° — × —, 40,0° --- ○ ---,
3. Polystyrol 1 in Toluol
20,0° — × —, 40,0° —○—,
4. Polystyrol 1 in Methyläthylketon
20,0° — × —, 40,0° --- ○ ---.

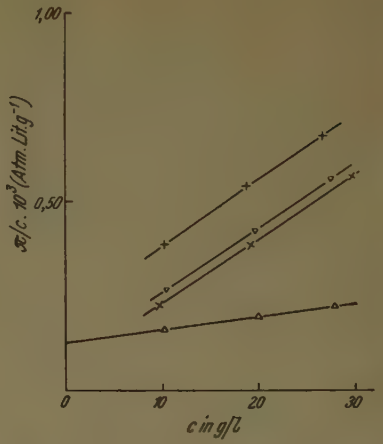



Abb. 3. $\pi/c$ in Abhängigkeit von der Konzentration des Polystyrols in g/l bei 20,0° C.
Polystyrol 2 in Toluol — + —,
Polystyrol 1 in Toluol — × —,
Polystyrol 1 in Methyläthylketon — △ —,
Polystyrol 1 in Benzol — ▽ —.

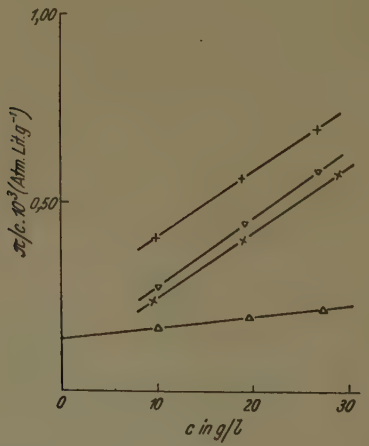



Abb. 4. $\pi/c$ in Abhängigkeit von der Konzentration des Polystyrols in g/l bei 40,0° C.
Polystyrol 2 in Toluol — + —, Polystyrol 1 in Toluol — × —,
„ 1 „ Methyläthylketon — △ —, „ 1 „ Benzol — ▽ —.

[7] *A. Dobry* und *M. Ouang Chou-Huin*, J. Chim. physique **36**, 296 (1939). — *P. J. Flory*, J. Amer. chem. Soc. **65**, 372 (1943).

osmotische Messungen bei sehr kleinen Konzentrationen[7] gestützt. Das von uns für Polystyrol 1 verwendete Molekulargewicht von 192000 wurde allerdings durch lineare Extrapolation $\lim_{c \to 0} \pi/c$ in Methyläthylketonlösungen ermittelt. Aus Abb. 3 und 4 ergibt sich aber, daß infolge des flachen Vorlaufs der $\pi/c$-Funktion in diesem Fall der in Kauf genommene Fehler jedenfalls sehr klein wird.

Die Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes in Toluol ist so gering, daß man beim Auftragen des osmotischen Druckesgegen $w_2$, den Gewichtsbruch des Polymeren in der Lösung (Abb. 2), eine Kurve erhält, auf der sowohl die Meßpunkte bei 20,0 als auch die bei 40,0° liegen (auch der einzelne Meßpunkt bei 60,0° kommt auf diese Kurve zu liegen). In Benzol

Tabelle 2. Messung osmotischer Drucke.

| Temperatur °C | Konzentration | | $\pi \cdot 10^3$ (Atm.) | $\pi/c \cdot 10^3$ |
|---|---|---|---|---|
| | $c$; g/l | $w_2$; Gew.-Bruch | | |
| | | Polystyrol 1 in Toluol. | | |
| 20,0 | 9,65 | 0,0112 | 2,19 | 0,227 |
| 40,0 | 9,50 | 0,0110 | 2,25 | 0,237 |
| 20,0 | 19,40 | 0,0223 | 7,39 | 0,380 |
| 40,0 | 19,06 | 0,0225 | 7,48 | 0,392 |
| 20,0 | 29,7 | 0,0341 | 16,54 | 0,557 |
| 40,0 | 29,0 | 0,0341 | 16,70 | 0,576 |
| 60,0 | 29,0 | 0,0349 | 17,45 | 0,610 |
| | | Polystyrol 2 in Toluol. | | |
| 20,0 | 10,10 | 0,0116 | 3,91 | 0,387 |
| 40,0 | 9,95 | 0,0117 | 4,05 | 0,407 |
| 20,0 | 19,15 | 0,0221 | 10,38 | 0,542 |
| 40,0 | 18,75 | 0,0221 | 10,58 | 0,564 |
| 20,0 | 27,2 | 0,0313 | 18,30 | 0,6725 |
| 40,0 | 26,9 | 0,0316 | 18,76 | 0,697 |
| | | Polystyrol 1 in Benzol. | | |
| 20,0 | 10,40 | 0,0118 | 2,77 | 0,267 |
| 40,0 | 10,12 | 0,0118 | 2,83 | 0,279 |
| 20,0 | 19,80 | 0,0225 | 8,32 | 0,420 |
| 40,0 | 19,50 | 0,0226 | 8,67 | 0,4445 |
| 20,0 | 27,6 | 0,0313 | 15,32 | 0,555 |
| 40,0 | 27,0 | 0,0313 | 15,68 | 0,581 |
| | | Polystyrol 1 in Methyläthylketon. | | |
| 20,0 | 10,14 | 0,0126 | 1,65 | 0,163 |
| 40,0 | 10,00 | 0,0127 | 1,67 | 0,167 |
| 20,0 | 20,0 | 0,0247 | 3,97 | 0,199 |
| 40,0 | 19,6 | 0,0248 | 3,86 | 0,197 |
| 20,0 | 28,0 | 0,0345 | 6,29 | 0,225 |
| 40,0 | 27,5 | 0,0347 | 6,09 | 0,221 |

Tabelle 3. Entquellungsmessungen. Als lösliches Polymeres wurde in allen Fällen Polystyrol 1 verwendet.

| Temperatur 20,0° C | | | Temperatur 60,0° C | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Lösung Konz. g/l | Quellung Konz. $w_2$ | Quellungsdruck $\pi \cdot 10^3$ (Atm.) | Lösung Konz. g/l | Quellung Konz. $w_2$ | Quellungsdruck $\pi \cdot 10^3$ (Atm.) |
| | | Polystyrol 3 in Benzol. | | | |
| 0 | 0,0271 | 0 | 0 | 0,0282 | 0 |
| 9,47 | 0,0306 | 2,4 | 9,09 | 0,0320 | 2,6 |
| 28,37 | 0,0427 | 16,2 | 27,30 | 0,0452 | 17,2 |
| 45,5 | 0,0589 | 39,5 | 43,9 | 0,0608 | 42,3 |
| | | Polystyrol 4 in Benzol. | | | |
| 0 | 0,0468 | 0 | 0 | 0,0500 | 0 |
| 4,82 | 0,0480 | 0,8 | | | |
| 9,83 | 0,0495 | 2,5 | 9,55 | 0,0527 | 2,8 |
| 20,03 | 0,0531 | 8,6 | | | |
| 28,85 | 0,0596 | 16,8 | 28,07 | 0,0630 | 18,1 |
| 39,40 | 0,0673 | 30,0 | | | |
| 49,55 | 0,0762 | 46,4 | 48,40 | 0,0784 | 49,9 |
| | | Polystyrol 5 in Benzol. | | | |
| 0 | 0,0656 | 0 | 0 | 0,0685 | 0 |
| 9,47 | 0,0666 | 2,4 | 9,09 | 0,0700 | 2,6 |
| 28,37 | 0,0724 | 16,2 | 27,30 | 0,0764 | 17,2 |
| 45,5 | 0,0822 | 39,5 | 43,9 | 0,0859 | 42,3 |
| Polystyrol 4 in Toluol (Gleichgewichtsquellung 20,0° in Benzol $w_2 = 0{,}0504$). | | | | | |
| 0 | 0,0534 | 0 | 0 | 0,0559 | 0 |
| 10,18 | 0,0556 | 2,4 | 9,75 | 0,0577 | 2,5 |
| 29,05 | 0,0632 | 16,0 | 27,86 | 0,0656 | 16,3 |
| 48,65 | 0,0769 | 42,8 | 46,65 | 0,0795 | 43,4 |
| Polystyrol 4 in Methyläthylketon (Gleichgewichtsquellung 20,0° in Benzol $w_2 = 0{,}0428$). | | | | | |
| 0 | 0,1104 | 0 | 0 | 0,1196 | 0 |
| 10,00 | 0,1123 | 1,6 | 9,50 | 0,1212 | 1,6 |
| 29,5 | 0,1172 | 6,8 | 28,2 | 0,1249 | 6,3 |
| 48,0 | 0,1254 | 14,1 | 45,5 | 0,1321 | 12,2 |

und Methyläthylketon ist die Temperaturabhängigkeit etwas größer; die entsprechenden Kurven fallen daher etwas mehr auseinander. Zur Temperaturabhängigkeit von $\Delta G_1$ trägt natürlich sowohl die Temperaturabhängigkeit von $\pi$ als auch die von $V_1$ bei.

*2. Quellungsdruck.* In Tabelle 3 und Abb. 5 sind die Ergebnisse der Entquellungsmessungen bei 20,0 und 60,0° C in Benzol, Toluol und Methyläthylketon zusammengefaßt.

In Tabelle 4 sind außerdem die Temperaturkoeffizienten der Quellungsgrades in reinen Flüssigkeiten angegeben, darunter auch in solchen, in

denen keine Entquellungsmessungen gemacht wurden. Da es sich in den meisten Fällen um eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit handelt, sind die Zahlenwerte der Temperaturkoeffizienten natürlich nicht sehr genau (etwa $\pm$ 20%). Über die Bedeutung der Temperaturkoeffizienten wird später zu sprechen sein.

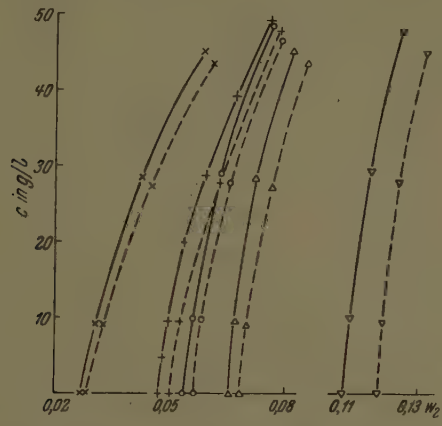



Abb. 5. Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration der Lösung in g/l vom Gewichtsbruch des Polystyrols in der Quellung $w_2$.

Polystyrol 3 in Benzol bei 20,0° — × —, 60,0° --- × ---,
„ 4 „ „ „ 20,0° — + —, 60,0° --- + ---,
„ 5 „ „ „ 20,0° — △ —, 60,0° --- △ ---,
„ 4 „ Toluol „ 20,0° — ○ —, 60,0° --- ○ ---,
„ 4 „ Methyläthylketon bei 20,0° — ▽ —, 60,0° --- ▽ ---.

Tabelle 4. Temperaturkoeffizient des Quellungsgrades in verschiedenen Flüssigkeiten. Quellungsmessungen bei 20,0 und 60,0° C.

| | $w_2$ bei 20,0° | $w_2$ bei 60,0° | $(\Delta w_1/\Delta T) \cdot 10^5$ |
|---|---|---|---|
| Polystyrol 3 in Benzol | 0,0267 | 0,0281 | — 3,5 |
| „ 4 „ „ | 0,0510 | 0,0536 | — 9,0 |
| „ 5 „ „ | 0,0650 | 0,0686 | — 9,0 |
| „ 6 „ „ | 0,1365 | 0,1445 | — 20,0 |
| „ 4 „ Toluol | 0,0541 | 0,0571 | — 7,5 |
| „ 4 „ Methyläthylketon | 0,1080 | 0,1170 | — 22,5 |
| „ 4 „ Dioxan | 0,0459 | 0,0476 | — 4,3 |
| „ 4 „ Chloroform | 0,0269 | 0,0307 | — 9,5 |
| „ 4 „ Aceton | 0,590 | 0,579[8] | + 30,5 |
| „ 4 „ Cyclohexan | 0,351 | 0,145 | + 515 |
| „ 4 „ Methanol | 0,940 | 0,893 | + 117 |

Wie aus den Tabellen 3 und 4 zu ersehen ist, sind die Eigenschaften von verschiedenen Stücken einer einheitlich polymerisierten Probe nicht

[8] In diesem Fall Messung nicht bei 60,0° C, sondern bei Kp. 56,0° C.

völlig identisch, das heißt es kann z. B. der Quellungsgrad bis zu etwa 20% verschieden sein. Diese Erscheinung, die an den gleichen Systemen schon von *Boyer*[6] beobachtet wurde, ist offenbar durch den statistischen Charakter der Vernetzung bedingt. Wir haben diese Fehlerquelle dadurch ausgeschaltet, daß wir die zu einer Meßreihe gehörigen Messungen jeweils an ein und demselben Probescheibchen durchführten.

Die Auswertung der Entquellungsmessungen geschah auf die Weise, daß wir den Quellungsdruck der Quellung gleich dem osmotischen Druck der mit dieser im Gleichgewicht stehenden Lösung setzten. Der charakteristische Unterschied zwischen Quellungsdruck und osmotischem Druck ist der, daß ersterer schon bei endlicher Konzentration an Polymerem in der Quellung Null wird, während letzterer natürlich erst bei der Konzentration Null verschwindet.

Für die Entquellungsmessungen wurden Lösungen verwendet, deren maximale Konzentration etwa 50 g/l betrug. Die entsprechenden osmotischen Messungen reichten allerdings bloß bis zu Konzentrationen von etwa 30 g/l, da osmotische Messungen oberhalb dieser Konzentration in der von uns verwendeten Apparatur kaum mehr durchzuführen sind. Wir haben daher den osmotischen Druck für höhere Konzentrationen durch lineare Extrapolation der $\pi/c$-Kurve bis zur Konzentration von 50 g/l bestimmt. Wir glauben, im Hinblick auf das umfangreiche Versuchsmaterial osmotischer Messungen an hochpolymeren Lösungen in diesem Konzentrationsbereich[9] zu einer derartigen linearen Extrapolation innerhalb relativ enger Grenzen (zwischen 30 und 50 g/l) berechtigt zu sein. Jedenfalls stellt eine derartige Auswertung eine Näherungslösung dar, deren Fehler zweifellos recht unbedeutend ist.

Um die Entquellungsmessungen bei 60,0° auswerten zu können, waren wir gezwungen, eine weitere Extrapolation durchzuführen. Da Messungen des osmotischen Druckes bei 60,0° unter den gegebenen apparativen Verhältnissen mit großen Schwierigkeiten verbunden waren, haben wir uns auf Messungen bei 20,0 und 40,0° beschränkt und für den osmotischen Druck bei 60,0° unter Annahme eines temperaturunabhängigen $\Delta H_1$ extrapoliert. Den Nachweis für die Berechtigung einer solchen Extrapolation erbrachten wir durch Durchführung einer Meßreihe bei 20, 40 und 60°, die tatsächlich ergab, daß $\Delta H_1$ innerhalb der Versuchsgenauigkeit temperaturunabhängig ist. Hätten wir uns bei den Entquellungsmessungen auf ein Temperaturintervall von bloß 20° beschränkt, nämlich zwischen 20,0 und 40,0° C, so wären die Messungen infolge der geringen Temperaturabhängigkeit des Quellungsgrades zu ungenau geworden, um eine thermodynamische Auswertung zu gestatten.

Die auf diese Weise ermittelten Werte des Quellungsdruckes sind bereits in Tabelle 3 angegeben worden und sind graphisch auf Abb. 6 dargestellt.

*3. Volumänderung beim Mischen.* Nach der vorne beschriebenen Methode wurden folgende in Tabelle 5 zusammengefaßte Ergebnisse erhalten.

---

[9] *W. A. Caspari*, J. chem. Soc. London **105**, 2139 (1914). — *J. Duclaux* und *E. Wollmann*, C. R. Acad. Sci. Paris **152**, 1580 (1911).

Aus Tabelle 5 ist zu entnehmen, daß die Volumänderung $\Delta V$ minimal ist. Um aber auch die Abweichung des $V_1$ von $V_0$ zu messen, wurde folgender Versuch gemacht: Ein Probescheibchen von Polystyrol 4

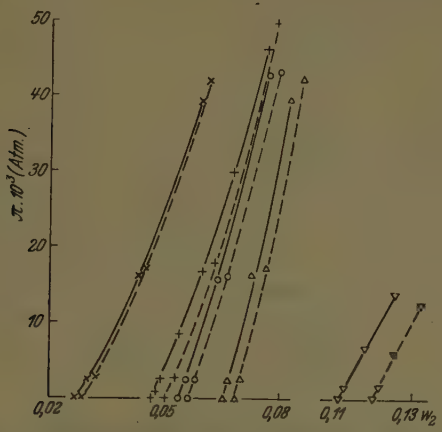



Abb. 6. Abhängigkeit des Quellungsdruckes vom Gewichtsbruch des Polystyrols in der Quellung.
Polystyrol 3 in Benzol bei 20,0° — × —, 60,0° --- × ---,
„ 4 „ „ „ 20,0° — + —, 60,0° --- + ---,
„ 5 „ „ „ 20,0° — △ —, 60,0° --- △ ---,
„ 4 „ Toluol „ 20,0° — ○ —, 60,0° --- ○ ---,
„ 4 „ Methyläthylketon bei 20,0° — ▽ —, 60,0° --- ▽ ---.

Tabelle 5. Messung der Volumänderung beim Quellen von Polystyrol 4 in verschiedenen Flüssigkeiten bei 20,0° C.

| Flüssigkeit | Gleichgewichtskonzentration der Quellung $w_2$ | Volumänderung in Prozenten des aufgenommenen Gesamtvolumens |
|---|---|---|
| Benzol | 0,0459 | — 0,035 |
| Methyläthylketon | 0,1275 | — 0,03 |
| Chloroform | 0,0300 | — 0,26 |
| Cyclohexan | 0,397 | + 0,17 |

wurde in Benzol verquollen, bis zu $w_2 = 0{,}124$; das vorgequollene Scheibchen wurde nun ins Dilatometer eingebracht, um die Volumänderung bis zur Erreichung der Gleichgewichtskonzentration $w_2 = 0{,}0487$ zu messen. Es trat innerhalb der Meßgenauigkeit der Methode keine Volumänderung auf. Insbesondere aus dieser letzten Messung ergibt sich, daß in dem für uns interessanten Konzentrationsbereich $V_1 = V_0$ mit großer Genauigkeit gilt.

Aus Tabelle 5 ergibt sich weiters, daß die Volumkontraktion in Chloroform, einem sogenannten „guten“ Lösungsmittel, wesentlich größer ist als in Benzol oder Methyläthylketon. Anderseits erfolgt in Cyclo-

hexan, das ein so „schlechtes" Lösungsmittel ist, daß es auch auf unvernetzte Polystyrole nicht mehr lösend, sondern nur schwach quellend wirkt, eine deutliche Volumsvergrößerung.

Die Tatsache, daß die angeführten Messungen an einem Polystyrol mit nur 0,12% p-Divinylbenzol durchgeführt wurden, erlaubt ohne weiteres die Übertragung der Ergebnisse auch auf lösliche Polystyrole.

## IV. Thermodynamik der Polystyrollösungen.

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der thermodynamischen Auswertung der osmotischen Messungen zusammengefaßt.

$\Delta G_1$ wurde bei konstanter Zusammensetzung der Lösung bei 20,0 und 40,0° C berechnet. Die notwendigen $\pi$-Werte wurden durch graphische Interpolation auf Abb. 2 gewonnen.

Aus der Temperaturabhängigkeit von $\Delta G_1$

$$\frac{\Delta(\Delta G_1)}{\Delta T} = -\Delta S_{1\,\mathrm{real}} \tag{2}$$

ergibt sich die partiell molare Verdünnungsentropie $\Delta S_{1\,\mathrm{real}}$ für eine mittlere Temperatur von 30,0° C bzw. 303° K. Schließlich ergibt sich die partiell molare Verdünnungsenthalpie für die gleiche Temperatur

$$\Delta H_1 = \Delta G_1 + T \cdot \Delta S_{1\,\mathrm{real}}, \tag{3}$$

wenn man für $\Delta G_1$ das arithmetische Mittel der für die Temperaturen 293 und 313° K bestimmten Werte und für $T = 303°$ K einsetzt.

Ferner sind in Tabelle 6 die sogenannten idealen Mischungsentropien $\Delta S_{1\,\mathrm{id}}$ angegeben, die durch

$$\Delta S_{1\,\mathrm{id}} = -R \cdot \ln x_1 \approx R \cdot x_2 \tag{4}$$

gegeben ist, wobei $x_1$ den Molenbruch des Lösungsmittels und $x_2$ den des gelösten Stoffes bedeutet.

Weiters enthält Tabelle 6 diejenigen Werte der Mischungsentropie $\Delta S_{1\,\mathrm{stat}}$, die sich nach statistischen Überlegungen von *Flory* und *Huggins*[10] ergeben sollte, auf die wir sogleich zu sprechen kommen werden.

Zur Darstellung der Abhängigkeit des $\Delta H_1$ von der Konzentration an Polymerem wird besonders von amerikanischen Autoren eine Beziehung verwendet, die ursprünglich von *van Laar* für niedermolekulare reguläre Systeme abgeleitet wurde und die erfahrungsgemäß die Verhältnisse auch in hochpolymeren Lösungen mit einer gewissen Näherung wiedergibt:

$$\Delta H_1 = K \cdot V_0 \cdot v_2^2, \tag{5}$$

wo $K$ eine Konstante ist, $V_0$ das Molvolumen des Lösungsmittels und $v_2$

[10] *M. Huggins*, J. physic. Chem. **46**, 151 (1942); J. Amer. chem. Soc. **64**, 1712 (1942); Pol. Bull. **1**, 25 (1945). — *P. J. Flory*, J. chem. Physics **9**, 666 (1941); **10**, 51 (1942).

Tabelle 6. Thermodynamische Funktionen binärer Systeme: lösliches Polystyrol-Lösungsmittel.

System: Polystyrol 1—Toluol. Mol.-Gew.: 192000.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Konz., Gewichtsbruch $w_2$ ..... | 0,0110 | 0,0219 | 0,0333 |
| „ Molenbruch $x_2 \cdot 10^6$ ..... | 5,32 | 10,73 | 16,50 |
| „ Volumbruch 20° $v_2$ ..... | 0,00912 | 0,01815 | 0,02765 |
| „ „ 40° $v_2$ ..... | 0,00891 | 0,01775 | 0,02700 |
| $\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) bei 293° K ..... | — 5,4 | — 18,3 | — 40,7 |
| $\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) „ 313° K ..... | — 5,7 | — 18,8 | — 41,8 |
| $\Delta S_{1\,\mathrm{real}} \cdot 10^5$ (cal/Grad) 303° K..... | + 1,5 | + 2,5 | + 5,5 |
| $\Delta S_{1\,\mathrm{id}} \cdot 10^5$ (cal/Grad)..... | + 1,06 | + 2,13 | + 3,28 |
| $\Delta S_{1\,\mathrm{stat}} \cdot 10^5$ (cal/Grad)..... | — | — | — |
| $\Delta H_1 \cdot 10^3$ (cal) 303° K ..... | — 1,5 | — 10,9 | — 24,5 |

System: Polystyrol 1—Benzol. Mol.-Gew.: 192000.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Konz., Gewichtsbruch $w_2$ ..... | 0,0115 | 0,0221 | 0,0307 |
| „ Molenbruch $x_2 \cdot 10^6$ ..... | 4,72 | 9,17 | 12,88 |
| „ Volumbruch 20° $v_2$ ..... | 0,00964 | 0,01855 | 0,02584 |
| „ „ 40° $v_2$ ..... | 0,00947 | 0,01820 | 0,02535 |
| $\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) bei 293° K ..... | — 5,7 | — 17,5 | — 31,7 |
| $\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) „ 313° K ..... | — 5,9 | — 18,4 | — 33,3 |
| $\Delta S_{1\,\mathrm{real}} \cdot 10^5$ (cal/Grad) 303° K..... | + 1,0 | + 4,5 | + 8,0 |
| $\Delta S_{1\,\mathrm{id}} \cdot 10^5$ (cal/Grad)..... | + 0,94 | + 1,82 | + 2,56 |
| $\Delta S_{1\,\mathrm{stat}} \cdot 10^5$ (cal/Grad)..... | + 11,9 | + 33,7 | + 63,5 |
| $\Delta H_1 \cdot 10^3$ (cal) 303° K ..... | — 2,3 | — 4,0 | — 8,3 |

System: Polystyrol 1—Methyläthylketon. Mol.-Gew.: 192000.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Konz., Gewichtsbruch $w_2$ ..... | 0,0124 | 0,0242 | 0,0338 |
| „ Molenbruch $x_2 \cdot 10^6$ ..... | 4,71 | 9,30 | 13,12 |
| „ Volumbruch 20° $v_2$ ..... | 0,00957 | 0,01870 | 0,02625 |
| „ „ 40° $v_2$ ..... | 0,00933 | 0,01825 | 0,02560 |
| $\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) bei 293° K ..... | — 3,5 | — 8,35 | — 13,2 |
| $\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) „ 313° K ..... | — 3,55 | — 8,3 | — 13,0 |
| $\Delta S_{1\,\mathrm{real}} \cdot 10^5$ (cal/Grad) 303° K..... | + 0,25 | — 0,25 | — 1,0 |
| $\Delta S_{1\,\mathrm{id}} \cdot 10^5$ (cal/Grad)..... | + 0,94 | + 1,85 | + 2,61 |
| $\Delta S_{1\,\mathrm{stat}} \cdot 10^5$ (cal/Grad)..... | — | — | — |
| $\Delta H_1 \cdot 10^3$ (cal) ..... | — 2,5 | — 9,2 | — 16,4 |

System: Polystyrol 2—Toluol. Mol.-Gew.: 110000.[11]

| | | | |
|---|---|---|---|
| Konz., Gewichtsbruch $w_2$ ..... | 0,0115 | 0,0216 | 0,0309 |
| „ Molenbruch $x_2 \cdot 10^6$ ..... | 10,32 | 18,46 | 29,40 |
| „ Volumbruch 20° $v_2$ ..... | 0,00948 | 0,01794 | 0,02690 |
| „ „ 40° $v_2$ ..... | 0,00928 | 0,01753 | 0,02630 |
| $\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) bei 293° K ..... | — 9,8 | — 25,95 | — 46,0 |
| $\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) „ 313° K ..... | — 10,25 | — 26,7 | — 47,1 |
| $\Delta S_{1\,\mathrm{real}} \cdot 10^5$ (cal/Grad) 303° K..... | + 2,25 | + 3,75 | + 5,5 |
| $\Delta S_{1\,\mathrm{id}} \cdot 10^5$ (cal/Grad)..... | + 2,05 | + 3,67 | + 5,84 |
| $\Delta S_{1\,\mathrm{stat}} \cdot 10^5$ (cal/Grad)..... | — | — | — |
| $\Delta H_1 \cdot 10^3$ (cal) ..... | — 2,9 | — 14,7 | — 29,8 |

[11] Dieses Mol.-Gew. wurde durch die wahrscheinlich unkorrekte lineare Extrapolation von $\pi/c$ in Toluollösungen gewonnen und ist daher vielleicht

die Konzentration des Polymeren als Volumbruchteil bedeutet. Anwendbar wird diese Beziehung allerdings bloß dort sein, wo die Unterschiede in der energetischen Wechselwirkung der beiden Komponenten $A$ und $B$ sehr gering sind ($AA \simeq BB \simeq AB$).

Von *Huggins*[10] wurde auf Grund der von *K. H. Meyer*[12] entwickelten Vorstellungen eine quantitative statistische Theorie der Mischungsentropie hochpolymerer Lösungen aufgestellt. Der Grundgedanke dieser Theorie ist folgender: Die Lösung bestehe aus $N_1$ Lösungsmittelmolekeln und aus $N_2$ Kettenmolekeln, von denen jedes aus $n$ Molekelsegmenten besteht, deren Größe den Lösungsmittelmolekeln entspricht. Die Lösung besteht nun aus

$$N = N_1 + n\,N_2 \tag{6}$$

äquivalenten Plätzen und es wird die Zahl der Möglichkeiten abgezählt, wie Lösungsmittelmolekeln und Molekelsegmente auf diesen Plätzen angeordnet werden können. Für das erste Molekelsegment bestehen offenbar $N$ Möglichkeiten, für das zweite Molekelsegment $z$ Möglichkeiten, wobei $z$ als Koordinationszahl bezeichnet wird, das ist die Zahl der einem bestimmten Platz direkt benachbarten Plätze usw. Führt man diesen Gedankengang für sämtliche vorhandenen $n\,N_2$ Molekelsegmente sowie für $N_1$ Lösungsmittelmolekel durch, so ergibt sich die thermodynamische Wahrscheinlichkeit $W$ des Systems und daraus gemäß der *Boltzmann*schen Beziehung

$$S = k \cdot \ln W \tag{7}$$

die Entropie eines Systems mit vollkommener statistischer Anordnung. Durch Berechnung der Mischungsentropie auf dieser Grundlage und durch Differentiation nach $N_1$ ergibt sich

$$\Delta S_{1\,\mathrm{stat}} = -R \cdot \left[\ln v_1 + \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \cdot v_2\right], \tag{8}$$

wobei $v_1$ und $v_2$ die Volumbrüche von Lösungsmittel und Polymerem darstellen, $V_1/V_2$ das Verhältnis der Molvolumina des Lösungsmittels und des Polymeren. Durch Berücksichtigung von

$$\Delta G_1 = R\,T \cdot \ln a_1 = -\pi \cdot V_1, \tag{9}$$

$$\Delta G_1 = \Delta H_1 - T \cdot \Delta S_1 \tag{10}$$

und Gl. (5) läßt sich $\ln a_1$, also die Aktivität des Lösungsmittels, und $\pi$ berechnen. Wenn man die derart erhaltenen Gleichungen nach $\pi/c$ auflöst, erhält man

---

etwas zu hoch, dementsprechend ist der errechnete Molenbruch $x_2$ und ebenso $\Delta S_{1\,\mathrm{id}}$ vielleicht etwas zu niedrig.

[12] *K. H. Meyer*, Z. physik. Chem., Abt. B 44, 383 (1939).

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + \frac{RT}{1000 \cdot V_0} \cdot \frac{1}{\varrho_2^2} \cdot (1/2 - \mu) \cdot c. \qquad (11)^{13}$$

In Gl. (11) bedeutet $M$ das Mol.-Gew. des Polymeren, $\varrho_2$ die Dichte des Polymeren und $\mu$ ist eine für die Steigung der $\pi/c$-Funktion verantwortliche Konstante, die für bestimmte Systeme Polymeres—Flüssigkeit charakteristische Werte annimmt. Es ergibt sich weiters aus der Theorie, daß für $\mu$ folgender Ansatz gelten muß:

$$\mu = \alpha + \frac{\beta}{T}, \qquad (12)$$

wobei $\alpha$ im einfachsten Fall den reziproken Wert der Koordinationszahl darstellt, während $\beta$ ein Maß für Größe und Vorzeichen von $\Delta H_1$ ist.

$$\beta = \frac{K \cdot V_0}{R}. \qquad (13)$$

Legt man eine *van Laar*sche Beziehung für $\Delta H_1$ zugrunde, so kann man aus den experimentellen $\Delta H_1$-Werten die Konstanten $K$ und $\beta$ ermitteln. Die Zahlenwerte sind infolge der extrem niedrigen $\Delta H_1$-Werte natürlich nicht sehr genau; sie sind in Tabelle 7 wiedergegeben.

Anderseits können aus den $\pi/c$-Funktionen, die in dem von uns untersuchten Konzentrationsbereich tatsächlich entsprechend den Forderungen der Theorie linear verlaufen, unter Vernachlässigung der Verhältnisse bei sehr kleinen Konzentrationen, wo die Theorie offensichtlich noch mangelhaft ist, die entsprechenden $\mu$-Werte berechnet werden und aus der Differenz zwischen $\mu$ und $\beta/T$ kann $\alpha$ bestimmt werden. Die auf diese Weise erhaltenen Größen sind gleichfalls in Tabelle 7 angeführt. Man erkennt, daß für die Steigung der $\pi/c$-Funktionen bei unseren Systemen das energetische Glied $\beta/T$ weniger maßgebend ist als $\alpha$. Es ist daher ohne weiteres möglich, daß trotz ungefähr gleichen $\Delta H_1$-Werten, wie z. B. in Toluol und Methyläthylketon, die Steigung der $\pi/c$-Funktion eine sehr verschiedene ist, wofür offenbar eine relativ starke Verschiedenheit von $\alpha$ verantwortlich sein muß.

Tabelle 7. Zusammenstellung der berechneten $K$-, $\beta$-, $\mu$- und $\alpha$-Werte der untersuchten Systeme.

| | Polystyrol 1 | | | Polystyrol 2 |
|---|---|---|---|---|
| | Toluol | Benzol | Methyl-äthylketon | Toluol |
| $K \cdot 10^2$ | — 3,0 | — 1,5 | — 2,8 | — 3,9 |
| $\beta$ | — 16,2 | — 6,8 | — 12,7 | — 21,0 |
| $\beta/T$ | — 0,0535 | — 0,0224 | — 0,0419 | — 0,0693 |
| $\mu$ für 30,0° C | 0,420 | 0,430 | 0,486 | 0,420 |
| $\alpha$ | 0,473 | 0,452 | 0,528 | 0,489 |

[13] In der Gl. (11) sind höhere Terme, die bei relativ kleinen Konzentrationen vernachlässigbar sind, weggelassen.

Neben der zunächst unerwarteten Tatsache einer exothermen Verdünnungswärme in Methyläthylketon — einem schlechten Lösungsmittel — fällt in Tabelle 6 vor allem die Art der Abhängigkeit des $\Delta S_{1\,\mathrm{real}}$ von der Konzentration im gleichen Lösungsmittel auf. Man kann diese Resultate möglicherweise folgendermaßen zumindest qualitativ deuten: Infolge der gemischt aliphatisch-aromatischen Natur des Polystyrols kann man dieses in bezug auf seine Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel nicht als einheitliches System auffassen. Man muß im Falle des Methyläthylketon annehmen, daß an gewissen Stellen der Molekelkette eine lokale Solvatation vorliegt, deren Energieeffekt für das Vorzeichen der gesamten Verdünnungswärme verantwortlich ist. Parallel mit dieser Solvatation geht eine Art Strukturierung des Lösungsmittels, das heißt statistisch ausgedrückt eine Verminderung der Zahl der Anordnungsmöglichkeiten der Lösungsmittelmolekel, was unter Umständen eine zunehmend negative Entropie bedingen kann und auch den Wert von $\alpha$ und damit auch von $\mu$ in Gl. (12) beeinflußt. Ganz analoge Verhältnisse wie beim System Polystyrol—Methyläthylketon treten hinsichtlich des Entropieverhaltens auch bei Triacetylcellulose—Tetrachloräthan auf.[14]

Man wird nun annehmen müssen, daß die Solvatation in Toluol und Benzol keinen so streng räumlichen Bedingungen unterworfen ist; dementsprechend steigen auch die gemessenen $\Delta S_1$-Werte, besonders in Benzol, sehr bedeutend über den idealen Wert an (s. Tabelle 6), wenn auch der Wert von $\Delta S_{1\,\mathrm{stat}}$, den man bei Gültigkeit der statistischen Überlegungen für energetisch völlig ungestörte Vertauschbarkeit (athermische Lösung) erwarten könnte, bei weitem nicht erreicht wird.

Um diesem Solvatationsphänomen auch quantitativ näherzukommen, wäre es günstig, niedermolekulare Modellsubstanzen von ähnlich aliphatisch-aromatischem Charakter wie Polystyrol zu verwenden und die entsprechenden thermodynamischen Funktionen in Mischsystemen mit Benzol, Toluol und Methyläthylketon zu untersuchen. Anderseits wäre es vorteilhaft, ein in sich einheitlicheres Polymeres als das aliphatisch-aromatische Polystyrol zu verwenden, z. B. Polyisobutylen in Diisobutylenlösungen, so wie es *Flory* bereits getan hat, ohne allerdings die thermodynamischen Größen des Systems zu messen.[7]

Osmotische Messungen am System Polystyrol—Toluol wurden schon von *G. V. Schulz* durchgeführt.[15] *Schulz* fand, daß in diesem System die Mischungsentropie sich praktisch ideal verhält. Im Anschluß an diese Ergebnisse entspann sich eine längere Auseinandersetzung mit

---

[14] *O. Hagger* und *A. J. A. van der Wyk*, Helv. chim. Acta **23**, 484 (1940). — *K. H. Meyer* und *A. J. A. van der Wyk*, Kolloid-Z. **101**, 52 (1942).

[15] *G. V. Schulz*, Z. physik. Chem., Abt. A **180**, 1 (1937); Z. physik. Chem., Abt. B **40**, 319 (1938); **45**, 110 (1940).

*Boissonas* und *K. H. Meyer*, die jedoch im wesentlichen ziemlich ergebnislos blieb.[16] Unsere Versuche zeigen, daß die *Schulz*schen Ergebnisse tatsächlich auf Richtigkeit beruhen, wie aus einem Vergleich unseres Systems Polystyrol 2—Toluol mit dem von *Schulz* untersuchten System hervorgeht. Unser Polystyrol 2 entspricht in seinem Mol.-Gew. etwa dem von *Schulz* verwendeten. Allerdings dürfte die scheinbare Idealität von $\Delta S_1$ in diesem Fall nichts weiter als ein Zufall sein, das heißt also eine zufällige ungefähre Kompensation des entropievergrößernden statistischen Verhaltens der Kette und des entropievermindernden Sovatationseffektes. Zu bedenken ist hier auch, daß die von *Schulz* auf Grund seiner Extrapolationsmethode verwendeten Mol.-Gew. sicher zu hoch sind und damit also auch sein Wert für $\Delta S_{1\,\mathrm{id}}$ zu niedrig. Jedenfalls verhalten sich alle anderen von uns untersuchten Systeme absolut nicht ideal.

Wie schon gesagt wurde, sind die statistisch ermittelten Entropiewerte $\Delta S_{1\,\mathrm{stat}}$, die sich aus der *Huggins*schen Theorie ergeben, wesentlich zu groß, zumindest in dem von uns untersuchten Konzentrationsbereich. Die Ursache hierfür dürfte doppelter Natur sein: erstens haben wir Grund zu der Annahme, daß infolge von Solvatationseffekten, die bei Methyläthylketon am stärksten ausgeprägt sind, die Vertauschbarkeit von Lösungsmittelmolekeln und Molekelsegmenten keine vollkommen freie und energetisch unbeeinflußte ist, so wie es die ursprüngliche Theorie erfordert. Das bedeutet aber nichts anderes als eine Verminderung der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit und damit der Entropie des Systems. Ein zweiter Grund ist der, daß die *Huggins*sche Theorie in ihrer ursprünglichen Form für verdünnte Lösungen nicht mehr volle Gültigkeit besitzt, wie von amerikanischen Forschern mehrfach festgestellt wurde.[17]

## V. Thermodynamik der Quellungen.

Die thermodynamische Auswertung der durchgeführten Messungen ist in Tabelle 8 wiedergegeben.

---

[16] *Ch. G. Boissonas* und *K. H. Meyer*, Z. physik. Chem., Abt. B **44**, 392 (1939).

[17] Nach einer neueren Arbeit von *Flory* (J. chem. Physics **13**, 453 (1945) gelten die oben angegebenen statistischen Überlegungen nur für konzentrierte Systeme. Für extrem verdünnte Lösungen ergibt eine neue statistische Theorie *Florys* bedeutend geringere Entropiewerte, die mit der Erfahrung einigermaßen übereinstimmen. Eine quantitative Behandlung in dem von uns untersuchten Konzentrationsbereich ist auf Grund der neuen Theorie derzeit noch nicht möglich. Es ist aber wahrscheinlich, daß unsere geringen Entropiewerte außer durch die diskutierten energetischen Verhältnisse zum großen Teil auch durch die für sehr verdünnte Systeme charakteristischen statistischen Beschränkungen bedingt sind.

Tabelle 8. Thermodynamische Funktionen binärer Systeme: vernetztes Polystyrol—Flüssigkeit.

System: Polystyrol 3—Benzol.

| Konz., Gewichtsbruch $w_2$. | 0,0300 | 0,0400 | 0,0500 | 0,0600 |
|---|---|---|---|---|
| „ Volumbruch 20° $v_2$ | 0,02515 | 0,0337 | 0,0422 | 0,0507 |
| „ „ 60° $v_2$ | 0,0242 | 0,0324 | 0,0406 | 0,0488 |
| $\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) 293° K .... | — 4,7 | —27,1 | —56,0 | —88,2 |
| $\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) 333° K .... | — 3,1 | —25,5 | —55,4 | —91,0 |
| $\Delta S_1 \cdot 10^5$ (cal/Grad) 313° K | — 4,0 | — 4,0 | — 1,5 | + 7,0 |
| $\Delta H_1 \cdot 10^3$ (cal) 313° K.... | —16 | —39 | —60 | —68 |

System: Polystyrol 4—Benzol.

| Konz., Gewichtsbruch $w_2$. | 0,0500 | 0,0600 | 0,0700 | 0,0775 |
|---|---|---|---|---|
| „ Volumbruch 20° $v_2$ | 0,0422 | 0,0507 | 0,0593 | 0,0657 |
| „ „ 60° $v_2$ | 0,0406 | 0,0488 | 0,0571 | 0,0632 |
| $\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) 293° K .... | — 8,0 | — 39,4 | — 76,7 | —106,7 |
| $\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) 333° K .... | 0 | — 30,7 | — 72,8 | —107,3 |
| $\Delta S_1 \cdot 10^5$ (cal/Grad) 313° K | —20,0 | — 21,9 | — 9,7 | + 2,3 |
| $\Delta H_1 \cdot 10^3$ (cal) 313° K.... | —66 | —104 | —105 | —101 |

System: Polystyrol 5—Benzol.

| Konz., Gewichtsbruch $w_2$. | 0,0700 | 0,0750 | 0,0800 | 0,0850 |
|---|---|---|---|---|
| „ Volumbruch 20° $v_2$ | 0,0593 | 0,0635 | 0,0678 | 0,0720 |
| „ „ 60° $v_2$ | 0,0571 | 0,0612 | 0,0655 | 0,0694 |
| $\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) 293° K .... | — 22,4 | — 48,1 | — 73,4 | — 99,5 |
| $\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) 333° K .... | — 6,7 | — 31,8 | — 59,3 | — 89,2 |
| $\Delta S_1 \cdot 10^5$ (cal/Grad) 313° K | — 39,3 | — 40,8 | — 35,3 | — 25,7 |
| $\Delta H_1 \cdot 10^3$ (cal) 313° K.... | —138 | —168 | —177 | —175 |

System: Polystyrol 4—Toluol.

| Konz., Gewichtsbruch $w_2$. | 0,0575 | 0,0650 | 0,0700 | 0,0775 |
|---|---|---|---|---|
| „ Volumbruch 20° $v_2$ | 0,0479 | 0,0544 | 0,0585 | 0,0649 |
| „ „ 60° $v_2$ | 0,0459 | 0,0521 | 0,0561 | 0,0621 |
| $\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) 293° K .... | —14,9 | — 48,0 | — 73,2 | —114,2 |
| $\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) 333° K .... | — 5,9 | — 39,5 | — 64,1 | —106,1 |
| $\Delta S_1 \cdot 10^5$ (cal/Grad) 313° K | —22,5 | — 21,2 | — 22,7 | — 20,2 |
| $\Delta H_1 \cdot 10^3$ (cal) 313° K.... | —81 | —110 | —140 | —173 |

System: Polystyrol 4—Methyläthylketon.

| Konz., Gewichtsbruch $w_2$. | 0,120 | 0,125 | 0,130 |
|---|---|---|---|
| „ Volumbruch 20° $v_2$ | 0,0952 | 0,0990 | 0,1032 |
| „ „ 60° $v_2$ | 0,0908 | 0,0947 | 0,0984 |
| $\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) 293° K .... | — 19,4 | — 29,8 | — 39,9 |
| $\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) 333° K .... | — 1,4 | — 12,7 | — 24,1 |
| $\Delta S_1 \cdot 10^5$ (cal/Grad) 313° K | — 45,0 | — 42,7 | — 39,5 |
| $\Delta H_1 \cdot 10^3$ (cal) 313° K.... | —151 | —155 | —156 |

*1. $\Delta H_1$-Werte.* Eine Betrachtung der $\Delta H_1$-Werte zeigt, daß $\Delta H_1$ in einer Reihe von Fällen (Polystyrol 3, 4, 5—Benzol), vom Quellungsgleichgewicht ausgehend, mit steigender Konzentration des Polymeren

zuerst zunimmt, dann aber im untersuchten Bereich etwa konstant bleibt. Im Falle Polystyrol 4—Toluol nimmt $\Delta H_1$ im ganzen Bereich gleichmäßig zu, im Falle Polystyrol 4—Methyläthylketon bleibt $\Delta H_1$ im ganzen Bereich konstant. Man kann diese Verhältnisse durch folgende Darstellung deuten: In dem Maß als die vernetzte Probe gequollen wird, werden die Ketten zwischen zwei Vernetzungsstellen gestreckt und somit im Mittel voneinander entfernt und haben daher in zunehmendem Maße die Möglichkeit energetischer Wechselwirkung mit der Quellungsflüssigkeit. Man muß nun annehmen, daß bei einer bestimmten Streckung bzw. Quellungsgrad diese Wechselwirkung den größtmöglichen Wert erreicht hat und durch weitere Erhöhung des Quellungsgrades nicht mehr vergrößert werden kann. In diesem Zustand ist die Abhängigkeit des $\Delta H_1$ von der Konzentration durch eine Gleichung etwa von der Art der Gl. (5) gegeben. Trotzdem wird natürlich $\Delta H_1$ für vernetzte Systeme nicht mit $\Delta H_1$ für entsprechende lösliche Systeme bei gleicher Konzentration an Polymerem vergleichbar sein, da in letzterem Fall die mittlere Molekelgestalt durch die Auflösung infolge des Fehlens der durch die Vernetzung bedingten Spannung viel weniger verändert wird und daher der Grad der Wechselwirkung jedenfalls geringer sein wird als bei gequollenen vernetzten Systemen.

Im Falle unvollkommener Wechselwirkung bei relativ geringem Quellungsgrad überlagern sich zwei Effekte: einerseits nähert sich der Wechselwirkungsgrad mit abnehmender Konzentration (zunehmendem Quellungsgrad) seinem Grenzwert für vollkommene Wechselwirkung, das bedeutet also eine Zunahme von $\Delta H_1$, anderseits nimmt $\Delta H_1$ infolge zunehmender Verdünnung etwa im Sinne der Gl. (5) ab. Durch Überlagerung dieser beiden Einflüsse kann sich zumindest in einem gewissen Konzentrationsbereich eine annähernde Konstanz von $\Delta H_1$ ergeben. Im Falle Polystyrol 4—Toluol scheint im ganzen untersuchten Bereich die Wechselwirkung noch vollkommen zu sein, so daß also das Gebiet, wo $\Delta H_1$ konstant werden sollte, von uns nicht erreicht wurde. Diese Tatsache ist grundsätzlich verständlich, wenn man bedenkt, daß Toluol, verglichen mit den anderen verwendeten Flüssigkeiten, die relativ stärksten Wechselwirkungen mit Polystyrol ergibt (s. $\Delta H_1$-Werte in Tabelle 6). Der andere Extremfall ist bei Polystyrol 4—Methyläthylketon realisiert, wo die Gleichgewichtskonzentration der Quellung auch in reiner Flüssigkeit offenbar zu groß ist, um volle Wechselwirkung zu erreichen.

Bei einer Steigerung des Vernetzergehaltes (Polystyrol 3, 4, 5) verschiebt sich dieses Übergangsgebiet zu höheren Konzentrationen, und zwar deshalb, weil ein bestimmter Streckungsgrad der Ketten, der für die Erreichung voller Wechselwirkung notwendig zu sein scheint, bei stärkerer Vernetzung schon bei höheren Konzentrationen erreicht wird.

*2. Temperaturabhängigkeit des Quellungsgleichgewichtes.* Gewisse Aussagen über die letzte Quellungswärme $\Delta H_1^L$ können aus der Temperaturabhängigkeit des Quellungsgleichgewichtes erhalten werden. Die zugrunde liegende thermodynamische Beziehung lautet

$$\Delta H_1^L = T \cdot \frac{\partial \Delta G_1}{\partial w_1} \cdot \frac{dw_1}{dT}. \qquad (14)$$

Da das Vorzeichen von $\partial \Delta G_1 / \partial w_1$ in allen Fällen positiv sein muß, ist somit der Temperaturkoeffizient $dw_1/dT$ maßgebend für das Vorzeichen und annähernd auch für die Größenordnung von $\Delta H_1^L$. Tatsächlich erkennt man aus Tabelle 4, daß der Temperaturkoeffizient der Systeme Polystyrol 3, 4, 5—Benzol, Polystyrol 4—Toluol und Polystyrol 4—Methyläthylketon durchwegs negativ, entsprechend einem negativen $\Delta H_1^L$ ist. Das gleiche gilt für Polystyrol 4—Chloroform und Dioxan. In Aceton ist der Temperaturkoeffizient positiv, ebenso aber noch wesentlich stärker in Cyclohexan und Methanol, wobei im letzten Fall die zahlenmäßigen Ergebnisse wegen des minimalen Quellungsgrades sehr unsicher sind. Ähnliche experimentelle Ergebnisse wurden an analogen Systemen von *Boyer*[18] gewonnen.

Um $\Delta H_1^L$ zahlenmäßig berechnen zu können, ist die Kenntnis von $\partial \Delta G_1 / \partial w_1$ nötig. Für die Systeme Polystyrol 3, 4, 5—Benzol, Polystyrol 4—Toluol und Methyläthylketon erhalten wir diesen Differentialquotienten aus Abb. 6 durch graphische Bestimmung der Neigung der Grenztangenten (für eine mittlere Temperatur von 313° K; Tabelle 9). Außerdem wurde in diese Tabelle auch das System Polystyrol 6—Benzol aufgenommen, an dem wohl der Temperaturkoeffizient des Quellungsgrades, nicht aber der Quellungsdruck gemessen wurde. Die Neigung der für $\Delta H_1^L$ wesentlichen Grenztangente wurde in diesem Fall durch Extrapolation der an Polystyrol 3, 4, 5 ermittelten Werte auf Polystyrol 6 (0,3% p-Divinylbenzol) abgeschätzt, was mit einiger Sicherheit möglich war, da die Abhängigkeit der Neigung vom Vernetzergehalt etwa linear zu sein scheint.

Tabelle 9. Letzte Quellungswärme $\Delta H_1^L$ der untersuchten Quellungssysteme.

| System | $\Delta H_1^L \cdot 10^3$ (cal) 313° K |
|---|---|
| Polystyrol 3—Benzol | — 17 |
| „ 4— „ | — 74 |
| „ 5— „ | — 103 |
| „ 6— „ (extrapoliert) | — 750 |
| „ 4—Toluol | — 90 |
| „ 4—Methyläthylketon | — 148 |

Letzten Endes stellt diese Berechnung des $\Delta H_1^L$ nichts als eine Extrapolation der in Tabelle 8 angegebenen $\Delta H_1$-Werte auf die Gleichgewichts-

[18] *R. F. Boyer* und *R. S. Spencer*, J. Pol. Sci. **3**, 97 (1948). Wir sind Herrn *Boyer* für die Ermöglichung der Einsichtnahme in die noch unveröffentlichte Arbeit zu herzlichstem Dank verpflichtet.

konzentration im reinen Lösungsmittel dar. Wie ein Vergleich zeigt, stimmt das $\Delta H_1^L$ mit dem $\Delta H_1$ für die niederste gemessene Konzentration weitgehend überein.

*3. $\Delta S_1$-Werte.* Die bisherige Betrachtung hat gezeigt, daß der Unterschied zwischen den löslichen und den vernetzten Systemen vor allem darin begründet ist, daß bei den letzteren bei Aufnahme von Flüssigkeit zugleich eine Dehnung der Netzmaschen stattfindet. Es erscheint daher gerechtfertigt, die Verdünnungsentropie in zwei Anteile, einen Netzanteil und einen Mischungsanteil, aufzuteilen.

$$\Delta S_1 = \Delta S_{1\,N} + \Delta S_{1\,Mi}. \tag{15}$$

Diese Aufteilung ist deshalb von Bedeutung, weil es möglich ist, den Netzanteil der Verdünnungsentropie auf Grund der statistischen Vorstellungen von *W. Kuhn*[19] zu berechnen. Die theoretische Ableitung dieser Berechnung führen wir an anderer Stelle[20] durch und geben hier nur das zahlenmäßige Ergebnis, zu dem man durch Anwendung der dort angeführten Gl. (18) kommt, in Tabelle 10 wieder. Jedenfalls ist der negative Wert von $\Delta S_{1\,N}$ die Ursache des Auftretens negativer Werte für $\Delta S_1$ und damit infolge Kompensation von $T \cdot \Delta S_1$ und $\Delta H_1$ bei einer noch endlichen Konzentration an Polymerem in der Quellung der Grund für die Begrenztheit der Quellung (Gleichgewichtsquellung, $\Delta G_1 = 0$). Die Aufteilung von $\Delta S_1$ in den Netzanteil und den Mischungsanteil ist in Tabelle 10 quantitativ durchgeführt, wobei sich der Mischungsanteil aus der Differenz von $\Delta S_1$ und dem aus der Theorie berechneten Netzanteil ergibt.

Die experimentelle Grundlage dieser Berechnung bildet die Messung des Elastizitätsmoduls der Quellung. Diese Messungen[20] sind verhältnismäßig ungenau (etwa $\pm$ 10%) und ergeben innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches bei konstantem Vernetzergehalt (Polystyrol 4—Benzol) einen konstanten Wert des Netzanteiles der Verdünnungsentropie, während nach der Theorie $\Delta S_{1\,N}$ proportional $-v_2^{1/3}$ sein sollte. Um der mangelnden Genauigkeit der Elastizitätsmessungen Rechnung zu tragen, haben wir in Tabelle 10 die theoretisch zu erwartende geringe Konzentrationsabhängigkeit von $\Delta S_{1\,N}$ nicht berücksichtigt, sondern einen im untersuchten Konzentrationsbereich konstanten Wert eingesetzt, der sich aus den experimentell durchgeführten Bestimmungen des Elastizitätsmoduls ergibt.

Auch hier tritt analog wie bei den $\Delta H_1$-Werten die Bedeutung des für die Wechselwirkung kritischen Konzentrationsbereichs hervor. Wir glauben allerdings, daß wegen der Kompliziertheit der vorliegenden Verhältnisse und der sicherlich nicht genügenden Genauigkeit der Zahlen-

[19] *W. Kuhn*, Kolloid-Z. **68**, 2 (1934); **79**, 259 (1936).
[20] *J. W. Breitenbach* und *H. P. Frank*, Mh. Chem. **79**, 554 (1948).

Tabelle 10. Aufteilung von $\Delta S_1$ in einen Netzanteil und einen Mischungsanteil.[21]

| Konzentration Gewichtsbruch $w_2$ | $\Delta S_{1\,N} \cdot 10^5$ | $\Delta S_{1\,MI} \cdot 10^5$ | $\Delta S_1 \cdot 10^5$ (cal/Grad) $313^0\,K$ |
|---|---|---|---|
| | System: Polystyrol 3—Benzol. | | |
| 0,0300 | — 7,1 | + 3,1 | — 4,0 |
| 0,0400 | | + 3,1 | — 4,0 |
| 0,0500 | | + 5,6 | — 1,5 |
| 0,0600 | | + 14,1 | + 7,0 |
| | System: Polystyrol 4—Benzol. | | |
| 0,0500 | — 21,4 | + 1,4 | — 20,0 |
| 0,0600 | | — 0,5 | — 21,9 |
| 0,0700 | | + 11,7 | — 9,7 |
| 0,0775 | | + 23,7 | + 2,3 |
| | System: Polystyrol 5—Benzol. | | |
| 0,0700 | — 42,5 | + 2,8 | — 39,3 |
| 0,0750 | | + 1,7 | — 40,8 |
| 0,0800 | | + 7,2 | — 35,3 |
| 0,0850 | | + 16,8 | — 25,7 |
| | System: Polystyrol 4—Toluol. | | |
| 0,0575 | — 25,5 | + 3,0 | — 22,5 |
| 0,0650 | | + 4,3 | — 21,2 |
| 0,0700 | | + 2,8 | — 22,7 |
| 0,0775 | | + 4,3 | — 20,2 |

werte eine eingehende Deutung der Verhältnisse verfrüht wäre und wollen uns auf den Hinweis beschränken, daß auch die Werte des Mischungsanteils nicht mit den entsprechenden Werten für lösliche Systeme vergleichbar sind, wieder wegen der verschiedenen Wechselwirkungsverhältnisse, die auch der Grund sein dürften, weswegen der Mischungsanteil auch im Falle der Quellungssysteme wesentlich unter den nach der statistischen Theorie zu erwartenden Werten für die Mischungsentropie bleibt.

## VI. Zusammenfassung.

1. Es wurden osmotische Drucke von Polystyrollösungen in Benzol, Toluol und Methyläthylketon im Konzentrationsbereich von 10 bis 30 g/l bei 20,0 und 40,0° C und Quellungsdrucke von Quellungen vernetzter Polystyrole in den gleichen Flüssigkeiten im Konzentrationsbereich zwischen 2,5 und 12,5 Gew.-% Polymeres bei 20,0 und 60,0° C gemessen.

2. Die $\pi/c$-Werte der Polystyrollösungen sind in allen untersuchten Systemen lineare Funktionen der Konzentration des Polymeren, doch

[21] Für Methyläthylketon war es uns durch Mangel an Versuchsmaterial nicht möglich, eine Berechnung von $\Delta S_{1\,N}$ durchzuführen.

muß bei sehr kleinen Konzentrationen unterhalb des untersuchten Bereiches notwendig eine Aufwärtskrümmung eintreten.

3. Infolge dieser Linearität läßt sich im untersuchten Bereich die Abhängigkeit des $\pi/c$ von $c$ durch die *Huggins*sche statistische Theorie darstellen. Die daraus folgenden Verdünnungsentropien sind aber viel größer als die experimentell aus der Temperaturabhängigkeit der freien Verdünnungsenthalpie erhaltenen.

4. Die Linearität der $\pi/c$-Funktion allein ist daher kein Beweis für das Zutreffen der einfachen *Huggins*schen Theorie. Mögliche Ursachen für die beobachteten Abweichungen werden diskutiert.

5. Die Verdünnungsenthalpien sind durchwegs negativ und folgen bei den Lösungen angenähert der *van Laar*schen Beziehung; bei den Quellungen treten Abweichungen auf, für die eine Erklärung zu geben versucht wird.

6. Die begrenzte Quellbarkeit der Quellungen vernetzter Polystyrole ist thermodynamisch durch das Auftreten stark negativer Verdünnungsentropien bedingt. Dieses Verhalten entspricht der von *Flory* auf Grund der *Kuhn*schen statistischen Vorstellungen entwickelten Quellungstheorie.

7. Beim Quellen in Benzol und Methyläthylketon ändert sich das Gesamtvolumen sehr wenig: Es tritt eine schwache Volumkontraktion auf. Etwas stärkere Volumseffekte ergeben sich in Chloroform (Kontraktion) und Cyclohexan (Dilatation).

8. In Benzol, Toluol, Methyläthylketon, Chloroform und Dioxan nimmt der Quellungsgrad mit steigender Temperatur ab (exotherme Systeme), in Aceton, Cyclohexan und Methanol nimmt er zu (endotherme Systeme).

# Über die Entropie begrenzter Quellungen.

Von

**J. W. Breitenbach** und **H. P. Frank.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

*(Eingelangt am 14. März 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 15. April 1948.)*

Genügend stark vernetztes Polystyrol nimmt Lösungsmittel nur bis zu einem bestimmten Grenzwert auf und kann nicht wie unvernetztes Polystyrol gelöst und beliebig verdünnt werden. Es tritt hier bei der Flüssigkeitsaufnahme, also beim Mischungsvorgang auch eine Streckung der Netzketten des Polymeren ein. Unter Netzketten verstehen wir diejenigen Teile der Kettenmolekel, die von einer Vernetzungsstelle zur nächstbenachbarten reichen. Während dieser Gesichtspunkt bei der Betrachtung der Verdünnungsenthalpie theoretisch vorderhand nichts Neues ergibt, ist die Aufspaltung der Verdünnungsentropie von Quellungen in einen Mischungsanteil und einen Netzanteil lohnend, da eine Vorausberechnung des Netzanteiles auf Grund der statistischen Theorie der hochpolymeren Molekelketten möglich ist.[1]

Von *W. Kuhn*[2] wurde die Gl. (1) abgeleitet, die die Wahrscheinlichkeit angibt, das Ende einer Netzkette in einem differentialen Raumelement, dessen Begrenzungen durch die Raumkoordinaten $x$ und $x + dx$, $y$ und $y + dy$, $z$ und $z + dz$ gegeben sind, anzutreffen, wenn

[1] Anmerkung bei der Korrektur: Wir haben inzwischen von der Arbeit von *W. Kuhn*, *R. Pasternak* und *H. Kuhn*, Helv. chim. Acta **30**, 1705 (1947), Kenntnis erhalten, in der die Autoren zu der Anschauung kommen, daß sich Netz- und Mischungsanteil der Quellungsentropie nicht ganz voneinander trennen lassen. Allerdings liefert der von ihnen angegebene Ausdruck für die Quellungsentropie nach der Differentiation partielle molare Verdünnungsentropiewerte, die sich von den von uns gemessenen um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Es erscheint daher fraglich, ob dieser Ausdruck tatsächlich einen Fortschritt gegenüber dem hier verwendeten, mit *Flory* übereinstimmenden, bedeutet.

[2] *W. Kuhn*, Kolloid-Z. **68**, 2 (1934); **76**, 259 (1936).

sich der Anfang der Netzkette im Nullpunkt des Koordinatensystems befindet[3]

$$W(x, y, z)\,dx\,dy\,dz = \left(\frac{3}{4\pi Z \lambda^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{3(x^2+y^2+z^2)}{4 Z \lambda^2}}\,dx\,dy\,dz. \qquad (1)$$

In Gl. (1) sind $x$, $y$, $z$ die Raumkoordinaten, $Z$ ist die Zahl der frei drehbaren Einzelglieder pro Netzkette, $\lambda$ deren Länge. Aus Gl. (1) läßt sich mit Hilfe der *Boltzmann*schen Beziehung $S = k \cdot \ln W$ die Entropie des vernetzten Polymeren berechnen. Als Ergebnis erhält man

$$S = N \cdot \left(\text{const} - \frac{3}{2} k\right), \qquad (2)$$

wo $N$ die Zahl der Netzketten in dem betrachteten Volumen ist und $k$ die *Boltzmann*sche Konstante.

Ferner gelang es *Kuhn*, auch die Entropie eines durch einseitige Dehnung elastisch deformierten Polymeren zu berechnen und aus der Entropieänderung letzten Endes eine Gleichung für den Elastizitätsmodul abzuleiten.

Beim Quellen werden nun die Netzketten nicht bloß in einer Raumdimension gedehnt, sondern es tritt infolge der gleichmäßigen Expansion des polymeren Gerüstes eine in allen drei Raumdimensionen gleichmäßige Streckung aller vorhandenen Netzketten ein. Voraussetzung für die Entropieberechnung in allen derartigen Fällen ist, daß eine wirkliche Netzstruktur im Sinne *Florys*[4] vorliegt, das heißt daß je zwei Molekelketten mindestens durch zwei Vernetzungsstellen miteinander verknüpft sein müssen. Unter Molekelketten bzw. Ketten verstehen wir im folgenden zum Unterschied von Netzketten Polymermolekel von solcher Länge, wie sie sich bei der Polymerisation ohne Vernetzer (in unserem Falle p-Divinylbenzol) unter sonst gleichen Bedingungen ergeben.

*Flory* wandte als erster den *Kuhn*schen Formalismus auf die Berechnung der Änderung des Netzanteils der Entropie beim Quellen an.[4] Diese Berechnung, die bemerkenswerterweise zu dem gleichen Resultat führt wie *Florys* eigene Theorie,[5] die sich zum Unterschied von der *Kuhn*schen Theorie einer ganz bestimmten Modellvorstellung bedient, geben wir zum besseren Verständnis des Folgenden kurz wieder. Beim Quellen sollen die Netzketten im Mittel im Verhältnis $(1 + \alpha) : 1$ gestreckt werden, dementsprechend verändern sich die Raumkoordinaten der Gl. (1)

---

[3] Wir haben uns bei den folgenden Rechnungen so eng als möglich an die ausgezeichnete und ausführliche Darstellung der *Kuhn*schen Theorie in *A. Eucken*, Lehrbuch der chemischen Physik, Bd. II/2, S. 898ff., gehalten.

[4] *P. J. Flory*, Chem. Reviews **35**, 51 (1944).

[5] *P. J. Flory* und *J. Rehner*, J. chem. Physics **11**, 512 (1943); **11**, 521 (1943).

$$x' = x(1+\alpha), \quad y' = y(1+\alpha), \quad z' = z(1+\alpha).$$

Durch Einführung der derart veränderten Koordinaten in (1) erhält man

$$W(x', y', z')\,dx'\,dy'\,dz' =$$
$$= \left(\frac{3}{4\pi Z \lambda^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{3}{4Z\lambda^2}\cdot\frac{x'^2+y'^2+z'^2}{(1+\alpha)^2}} \cdot \frac{dx'\,dy'\,dz'}{(1+\alpha)^3}. \tag{3}$$

In der gleichen Weise, wie sich (2) aus (1) ergibt, erhält man aus (3)

$$S' = N \cdot \text{const} - \frac{3}{2} \cdot kN \cdot (1+\alpha)^2. \tag{4}$$

Durch Subtraktion von (2)

$$\Delta S_N = S' - S = -3 \cdot kN \cdot \alpha \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right). \tag{5}$$

Da

$$1 + \alpha = v_2^{-\frac{1}{3}}, \tag{6}$$

wo $v_2$ den Volumanteil des Polymeren in der Quellung bedeutet, kann man durch Einsetzen von (6) in (5) und durch einfache Umformung folgendes Ergebnis erhalten:

$$\Delta S_N = -\frac{3}{2} \cdot kN \cdot \left(v_2^{-\frac{2}{3}} - 1\right). \tag{7}$$

Um partielle molare Größen zu erhalten, wird (7) einerseits nach $n_1$, anderseits nach $n_2$ differenziert; es ergibt sich

$$\frac{\partial \Delta S_N}{\partial n_1} = \Delta S_{1\,N} = -R \cdot \frac{V_1 \varrho}{M_c} \cdot v_2^{\frac{1}{3}}, \tag{8}$$

$$\frac{\partial \Delta S_N}{\partial n_2} = \Delta S_{2\,N} = -\frac{R}{2} \cdot \left(v_2^{-\frac{2}{3}} + 2 v_2^{\frac{1}{3}} - 3\right), \tag{9}$$

wo $R$ die Gaskonstante ist, $M_c$ das mittlere Mol.-Gew. einer Netzkette und $\varrho$ die Dichte des Polymeren.

$\Delta S_{1\,N}$ ist der Netzanteil der partiellen molaren Verdünnungsentropie, $\Delta S_{2\,N}$ ist der Netzanteil der partiellen molaren Quellungsentropie. Für uns ist hauptsächlich der erstere von Interesse. In Gl. (8) sind alle Bestimmungsstücke bekannt bzw. experimentell direkt meßbar, mit Ausnahme von $M_c$. Nach der *Kuhn*schen Theorie besteht die Möglichkeit, $M_c$-Werte aus den entsprechenden Elastizitätsmoduln zu bestimmen. Da die *Kuhn*sche Theorie nur für kautschukelastische Systeme gültig ist, sind Elastizitätsmessungen an festem Polystyrol bei Zimmertemperatur wertlos, da die Einfriertemperatur, oberhalb derer Polystyrol kautschukelastisch wird, bei etwa 100° C liegt.[6] Hingegen wird die Elastizitätstheorie für vernetztes gequollenes Polystyrol gültig sein. Wir berechnen also die

[6] *E. Jenckel* und *K. Überreiter*, Z. physik. Chem., Abt. A **182**, 361 (1938).

Deformationsentropie von Quellungssystemen und leiten aus dieser eine Gleichung für den Elastizitätsmodul ab. Entsprechend der Deformation, die in der $z$-Richtung erfolgen soll, werden die Längen der Netzketten in der $z$-Richtung im Verhältnis $(1+\gamma):1$ verändert, in den dazu senkrechten $x$- und $y$-Richtungen im Verhältnis $(1-\varepsilon):1$, wobei angenommen wird, daß sich das Volumen der Probe bei der Deformation nicht ändert, also

$$(1-\varepsilon)^2 \cdot (1+\gamma) = 1 \tag{10}$$

gelten muß. Die Raumkoordinaten der Gl. (3) ändern sich dementsprechend

$$x'' = x'(1-\varepsilon), \quad y'' = y'(1-\varepsilon), \quad z'' = z'(1+\gamma).$$

Durch Einführung der veränderten Koordinaten in (3) erhält man

$$W(x'', y'', z')\,dx''\,dy''\,dz'' =$$

$$= \left(\frac{3}{4\pi Z \lambda^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{3}{4Z\lambda^2}\left[\frac{x''^2+y''^2}{(1-\varepsilon)^2(1+\alpha)^2} + \frac{z''^2}{(1+\gamma)^2(1+\alpha)}\right]} \cdot$$

$$\cdot \frac{dx''\,dy''\,dz''}{(1+\alpha^2)(1-\varepsilon)^2(1+\gamma)}. \tag{11}$$

Wenn wir der Kürze halber $^3/_4 Z\lambda^2 = a$ setzen, erhalten wir nach dem gleichen Formalismus wie oben

$$S'' = N \cdot \int_{-\infty}^{+\infty}\int\int [\text{const} - ak(x''^2 + y''^2 + z''^2)] \cdot$$

$$\cdot \left(\frac{a}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-a\left[\frac{(x''^2+y''^2)(1+\gamma)}{(1+\alpha)^2} + \frac{z''^2}{(1+\gamma)^2(1+\alpha)^2}\right]} \cdot \frac{dx''\,dy''\,dz''}{(1+\alpha)^3} =$$

$$= N \cdot \text{const} - \frac{Nk}{1+\gamma}(1+\alpha)^2 - \frac{Nk}{2}(1+\gamma)^2 \cdot (1+\alpha)^2. \tag{12}$$

Durch Entwicklung des Ausdrucks $(1+\gamma)^{-1}$ in eine Reihe erhalten wir, je nachdem, ob wir die Reihe nach dem quadratischen oder erst nach dem kubischen Glied abbrechen, zwei Näherungen:

1. Näherung:

$$\Delta S_D = S'' - S' = -Nk \cdot (1 - n_1 V_1)^{-\frac{2}{3}} \cdot \frac{3}{2}\gamma^2. \tag{13}$$

2. Näherung:

$$\Delta S_D = -Nk \cdot (1 - n_1 V_1)^{-\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{3}{2}\gamma^2 - \gamma^3\right). \tag{14}$$

Aus der Entropieänderung $\Delta S_D$ bei der Deformation ergibt sich der Elastizitätsmodul $E$ unter der Voraussetzung, daß die Rückstellkraft $p$ des elastischen Systems rein entropisch bedingt ist, das heißt daß

$$p = -T \cdot \left(\frac{\partial \Delta S_D}{\partial l}\right)_T, \tag{15}$$

wo $l$ die Länge des Systems in der Deformationsrichtung bedeutet. Für $E$ erhält man:

1. Näherung:

$$E = 3RT \cdot \frac{\varrho}{M_c} \cdot v_2^{\frac{1}{3}}. \tag{16}$$

2. Näherung:

$$E = 3RT \cdot \frac{\varrho}{M_c} \cdot v_2^{\frac{1}{3}} \cdot (1 - \gamma). \tag{17}$$

Zu einem damit übereinstimmenden Ergebnis kommt *Flory* auf Grund seiner Theorie,[7] die sich, wie bereits betont, einer bestimmten Modellvorstellung bedient.

Aus (8) und (17) folgt für den Netzanteil der Verdünnungsentropie

$$\Delta S_{1N} = -\frac{E \cdot V_1}{3T \cdot (1-\gamma)}. \tag{18}$$

Es ist klar, daß Gl. (17), deren wir uns im folgenden bedienen werden, nur für relativ kleine Deformationen ($\gamma < 1$) gelten kann, da sie für $\gamma \geqq 1$ sinnlos wird.

Wir haben nun die Elastizitätsmoduln

$$E = \frac{l_0 \cdot K}{\Delta l \cdot q_0}, \tag{19}$$

wo $l_0$ die ursprüngliche Länge des Probekörpers, $\Delta l$ die Verformung, $K$ die wirksame Kraft und $q_0$ den Querschnitt des Probekörpers, auf den $K$ einwirkt, bedeutet, von Gleichgewichtsquellungen der Polystyrole 3, 4 und 5 in Benzol bei 20,0° C gemessen. Eine genauere Beschreibung der Polystyrole wird in einer gleichzeitig erscheinenden Arbeit gegeben.[8] Außerdem wurden die Elastizitätsmoduln von Gleichgewichtsquellungen von Polystyrol 4 in verschieden stark konzentrierten benzolischen Polystyrollösungen gemessen.[8]

Die Messungen wurden in einem zu diesem Zweck (Messung sehr kleiner $E$-Werte) etwas umgebauten *Höppler*-Konsistometer vorgenommen. Gemessen wurde die Stauchung der Probekörper, die völlig analoge Ergebnisse liefern muß wie die in solchen Systemen aus technischen Gründen wohl kaum durchführbaren sonst üblichen Dehnungsmessungen. In Abb. 1 sind die wesentlichen Teile unseres Apparates herausgezeichnet. Das Gewicht auf der Waagschale links kompensiert das Eigengewicht des Gestänges, die Belastung wird jeweils auf der Plattform aufgelegt. Die elastische Verformung des Probekörpers ist an der am Konsistometer angebrachten Vorrichtung abzulesen.

Die genaueren Verhältnisse bei der Stauchung sind aus Abb. 2 zu ersehen. Die bei der Deformation nicht direkt erfaßten Teile der Probe, die

[7] *P. J. Flory* und *Rehner*, loc. cit.; zu dem dort angegebenen Ausdruck für $E$ gelangt man durch Rechnung ohne Näherung.

[8] *J. W. Breitenbach* und *H. P. Frank*, Mh. Chem. **79**, 531 (1948).

bei den Messungen verglichen mit dem direkt verformten Teil gering waren und in Abb. 2 der Deutlichkeit wegen stark übertrieben gezeichnet wurden (weit schraffiert), beeinflussen, wie experimentell festgestellt wurde, das Ergebnis innerhalb der Meßgenauigkeit nicht, obwohl man eine gewisse Erhöhung von $E$ durch die nicht direkt erfaßten Teile der Probe wird erwarten müssen. Die Volumkonstanz des deformierten Systems, d. h. die Kompensation der Höhenverminderung durch entsprechende Vergrößerung der Querdimensionen ist gegeben, wenn man als eigentlichen Probekörper die stark umrandeten Partien in Abb. 2 ansieht. Im elastischen Gleichgewicht ist der belastete Querschnitt 1 cm² (das ist der Querschnitt des Stempels). Die elastische Deformation vergrößert den Anteil der nicht erfaßten Teile des Probekörpers um die in Abb. 2

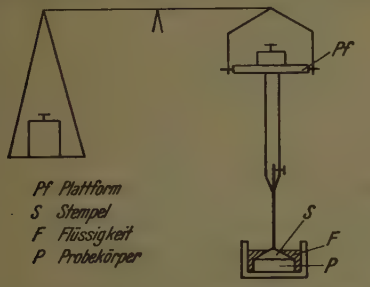



Abb. 1. Zur Messung des Elastizitätsmoduls von Quellungen geeignet umgebautes *Höppler*-Konsistometer (schematische Zeichnung).

Abb. 2. Verhalten des Probekörpers bei der Stauchung.

eng schraffierten Partien. Dieser Einfluß kann aber unserer Ansicht nach aus den oben erwähnten Gründen vernachlässigt werden.

Tabelle 1a und b enthält die Ergebnisse unserer Messungen.

Tabelle 1a. Elastizitätsmodul von Polystyrolquellungen in Benzol bei 20,0° C in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad.

| System | Konzentration Volumbruch $v_2$ | Belastung g/cm² | Verformung $\gamma$ | Elastizitätsmodul | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | kg/cm² | dyn . 10⁴/cm² |
| Polystyrol 3 | 0,0234 | 0 | 0 | — | — |
| | 0,0234 | 10 | — 0,263 | 0,038 | 3,72 |
| | 0,0234 | 20 | — 0,416 | 0,048 | 4,72 |
| Polystyrol 4 | 0,0406 | 0 | 0 | — | — |
| | 0,0406 | 20 | — 0,181 | 0,110 | 10,8 |
| | 0,0406 | 50 | — 0,401 | 0,124 | 12,2 |
| Polystyrol 5 | 0,0578 | 0 | 0 | — | — |
| | 0,0578 | 20 | — 0,102 | 0,191 | 18,8 |
| | 0,0578 | 50 | — 0,218 | 0,229 | 22,5 |

Aus Tabelle 1b ist zu ersehen, daß $E$ bei konstantem Vernetzergehalt praktisch unabhängig vom Quellungsgrad ist, das heißt seine geringe Konzentrationsabhängigkeit [proportional $v_2^{1/3}$ nach (17)] ist mit der verwendeten Meßmethode in dem untersuchten Bereich nicht erfaßbar.

Tabelle 1b. Elastizitätsmodul von Quellungen von Polystyrol 4 in benzolischen Polystyrollösungen bei 20,0° C in Abhängigkeit vom Quellungsgrad (bei konstantem Vernetzergehalt).

| Konz. Lösung g/l | Konz. Quellung $v_2$ | Belastung g/cm² | Verformung $\gamma$ | Elastizitätsmodul | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | kg/cm² | dyn . 10⁴/cm² |
| 20,0 | 0,0463 | 0 | 0 | — | — |
| | 0,0463 | 20 | — 0,186 | 0,107 | 10,5 |
| | 0,0463 | 50 | — 0,340 | 0,135 | 13,3 |
| 39,5 | 0,0602 | 0 | 0 | — | — |
| | 0,0602 | 20 | — 0,187 | 0,107 | 10,5 |
| | 0,0602 | 50 | — 0,308 | 0,162 | 15,9 |

Aus Gl. (17) kann weiterhin $M_c$ berechnet werden und man erhält z. B. für Polystyrol 4 $\overline{M}_c = 202000$. Bei dieser Berechnung wurde ebenso wie bei den im folgenden durchgeführten derjenige Elastizitätsmodul zugrunde gelegt, der einer Verformung $\gamma$ ungefähr gleich — 0,2 entspricht. Das Resultat der Berechnung ist überraschend, wenn man be-

Abb. 3a. Verknüpfung mehrerer Ketten durch weniger als zwei Vernetzungsstellen pro Kette. Abb. 3b. Verknüpfung mehrerer Ketten durch mehr als zwei Vernetzungsstellen pro Kette: echte Netzstruktur.

Abb. 4. Durch Kettenverschlingung zusätzlich verknüpfte Ketten.

denkt, daß das mittlere Mol.-Gew. der Kettenmolekel, wie es sich nach der *Staudinger*schen Beziehung aus der Grundviskosität einer unter gleichen Bedingungen, aber ohne p-Divinylbenzol polymerisierten Probe ergibt, $M$ ungefähr 125000 beträgt ($[\eta]$ in Toluol = 0,078, $K_m = 0{,}65 \cdot 10^{-4}$).[9] Wir werden daher zwangläufig zu dem Resultat geführt, daß die Theorie in dieser Form noch unverwendbar ist und gewisser Verbesserungen bedarf.

Eine derartige Verbesserung der Theorie wurde von *Flory*[4] tatsächlich durchgeführt, und zwar werden im wesentlichen drei Ursachen für die Mängel der ursprünglichen Theorie diskutiert:

a) Inaktive Kettenteile.

[9] Der hier angegebene Wert für M ist nach neueren Untersuchungen über die Gültigkeit der *Staudinger*schen Regel nur als größenordnungsmäßig richtig zu betrachten.

b) Kettenverschlingungen (entanglements).
c) Freie Kettenenden.

*Flory* erwartet, daß die Theorie prinzipiell nur in solchen Fällen anwendbar ist, wo eine echte Netzstruktur vorliegt, das heißt es genügt zur Netzbildung noch nicht, daß zwei Ketten durch eine einzige Vernetzungsstelle verknüpft werden, sondern es sind zur Verknüpfung von zwei Ketten miteinander im Mittel mindestens zwei Vernetzungsstellen notwendig. Die Verhältnisse sind in Abb. 3a und b anschaulich dargestellt. Erst wenn ein System derart vernetzt ist, wie es in Abb. 3b gezeichnet ist, so daß man in sich geschlossene Umläufe im Netzwerk beschreiben kann (in der Abbildung stark gezeichnet), sind die Vernetzungsstellen imstande, bei Deformation entsprechende Kraftwirkungen auf ihre Nachbarvernetzungsstellen zu übertragen; mit anderen Worten, ein derartiges System ist elastisch, während das System der Abb. 3a plastisch sein muß, obwohl auch hier sämtliche Ketten durch Hauptvalenzbindungen verknüpft sind.

Schon aus einer groben Abschätzung geht hervor, daß bei den von uns verwendeten Proben der Vernetzergehalt nicht ausreichen würde, um Ketten der angegebenen mittleren Länge ($\overline{M} = 125000$) derart zu verknüpfen, daß das System elastisch wird. Außerdem ist zu bedenken, daß, wie aus kinetischen Überlegungen hervorgeht, keinesfalls das gesamte enthaltene p-Divinylbenzol vernetzend wirken muß.[10] Aus diesem Grunde müßte man erwarten, daß das ganze System aus elastisch inaktiven Kettenteilen bestünde und daher $E = 0$ sein müßte; ferner wäre eine begrenzte Quellung, bei der die Proben ihre geometrische Gestalt beibehalten, undenkbar. Dieses Verhalten ist tatsächlich bei etwa 0,05% p-Divinylbenzolgehalt unter sonst gleichen Polymerisationsbedingungen realisiert, wo zwar der Großteil der Substanz unlöslich bleibt, aber auch keine formbeständige elastische Quellung ergibt. Gerade das Gegenteil ist aber bei den von uns untersuchten Proben der Fall. Wir nehmen daher an, daß bei unseren Systemen im hohen Maße ein Effekt in Erscheinung tritt, den *Flory* Kettenverschlingung (entanglements) nennt und den wir in Abb. 4 wiederzugeben versuchen. Je größer die Netzkettenlänge $M_c$ ist, desto zahlreicher werden derartige Verschlingungen auftreten. Bei unvernetzten Polymerisaten, wo dieselbe Erscheinung auftreten muß, können die Verschlingungen sich bei Zugabe von Lösungsmittel lösen, während sie in unserem Fall durch die vereinzelten chemischen Vernetzungsstellen gewissermaßen fixiert erscheinen. Da die Verschlingungsstellen im selben Sinn wirksam sind wie Vernetzungsstellen, nämlich elastizitätserhöhend, müssen wir annehmen, daß das elastische Ver-

[10] *J. W. Breitenbach*, Exper. **3**, 239 (1947).

halten unserer Quellungssysteme hauptsächlich durch diesen Effekt bedingt ist.

In einem derartigen Fall, wo die Vernetzung zu gering ist, um überhaupt ein echtes Netzwerk zu bilden, kann auch in der verbesserten *Flory*schen Theorie der Elastizitätsbeitrag der Verschlingungs- und der Vernetzungsstellen nicht voneinander getrennt werden, während dies bei Systemen mit echter Netzstruktur möglich scheint. Infolge dieser Schwierigkeit verwenden wir als theoretisches Modell für unsere Quellungen ein System, in welchem die Vernetzungsstellen entweder chemischen Vernetzungsstellen oder Verschlingungsstellen der wirklichen Quellung entsprechen, wobei allerdings unbekannt bleibt, ob eine Verschlingungs-

Abb. 5. Freie Kettenenden (×).

stelle der Quellung auch quantitativ einer Vernetzungsstelle des Modells oder weniger äquivalent ist. Dagegen ist es ohne weiters möglich, die nötigen Rechnungen mit der Zahl der Modellvernetzungsstellen durchzuführen. Der sich derart ergebende relativ hohe Grad der scheinbaren Vernetzung erlaubt nach *Flory* die Vernachlässigung inaktiver Kettenteile.

Für dieses System muß noch die *Flory*sche Korrektur für „freie Kettenenden" durchgeführt werden. Diese Korrektur kommt dadurch zustande, daß in der ursprünglichen Theorie angenommen wird, daß sämtliches Polymeres in Form von Netzketten vorhanden ist, während in Wirklichkeit ein entsprechender Bruchteil als freie Kettenenden vorliegt, die weder zur Elastizität noch zum Netzanteil der Entropie einen Beitrag liefern (Abb. 5). Wäre die Zahl der Netzketten ohne Berücksichtigung der freien Kettenenden $N_0$, so ist nach *Flory* die Zahl der wirklichen Netzketten $N$

$$N = N_0 \cdot \left(1 - \frac{2\,M_c}{M}\right), \tag{20}$$

wo $M_c$ das Molekulargewicht der Netzketten und $M_c$ das der Kettenmolekel bedeutet.

Durch Einführung dieser Korrektur erhalten wir nun statt (17)

$$E = 3\,RT \cdot \frac{\varrho}{M_c'} \cdot v_2^{\frac{1}{3}} \cdot \left(1 - \frac{2\,M_c'}{M}\right) \cdot (1 - \gamma), \tag{21}$$

wobei $M_c'$ zahlenmäßig gleich ist einem $M_c$ in einem Modell mit echter

Netzstruktur ohne Verschlingungen, dessen Verhalten hinsichtlich Netzanteil der Entropie und Elastizität unserem System entspricht.

Aus Gl. (21) berechnen wir $M_c'$. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. $M_c'$-Werte in Abhängigkeit vom Vernetzergehalt.

| | Polystyrol 3 | Polystyrol 4 | Polystyrol 5 |
|---|---|---|---|
| $M_c'$ .... | 57800 | 51300 | 47900 |

Auf die Berechnung des Netzanteils der Verdünnungsentropie aus dem Elastizitätsmodul der Quellung haben diese Überlegungen keinen Einfluß, da in beide Größen die Korrekturen in der gleichen Weise eingehen, das heißt Gl. (18) bleibt auch in der verbesserten Theorie gültig. Die zahlenmäßige Berechnung und Diskussion des Netzanteils der Verdünnungsentropie wird in einer gleichzeitig erscheinenden Arbeit durchgeführt,[8] die sich mit den Quellungs- und osmotischen Gleichgewichten von Polystyrol befaßt.

# Über die Aufnahme gebundenen Phenols durch Fichtenholz.*

Von

**A. Wacek und G. Eisner.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien, Organische Abteilung und Abteilung für Chemie des Holzes.

*(Eingelangt am 16. April 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1948.)*

Bei der Behandlung von Holz mit Phenol in Gegenwart von kleinen Mengen starker Mineralsäuren oder Halogenen wird das Holz aufgeschlossen, der Ligninanteil geht in Lösung und die Zellulose bleibt zurück. Der Vorgang wurde in qualitativer Hinsicht mehrfach untersucht[1] und insbesondere von *Hillmer*[2] die Phenolkomponente sehr weitgehend variiert. Es wurde auch festgestellt, daß kein einfacher Lösungsvorgang des Lignins vorliegt, sondern daß Phenol an das Lignin chemisch gebunden wird. Über die Art dieser Bindung wurden verschiedene Ansichten geäußert.[1, 2, 3] In quantitativer Hinsicht wurde wohl die Adsorption von Phenol aus wäßrigen Lösungen für Zellulose, Holz und Lignin untersucht,[4] hingegen nicht der bei Aufschlüssen chemisch gebundene Anteil. Von *Hibbert*[1, 5] und seinen Mitarbeitern, besonders *Brauns*, wurden verschiedene Phenollignine und Phenolligninderivate hergestellt und auch Summenformeln für das Phenollignin diskutiert. Dabei wurde Eintritt von vier Phenolgruppen auf einen damals hypothetisch angenommenen Ligninkomplex für den ätherunlöslichen Anteil und 15 bis 21 Phenolgruppen beim ätherlöslichen Anteil des Phenollignins angenommen. Die Gesamt-

* Die Arbeit wurde zum größten Teil mit Mitteln der „Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung" durchgeführt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

[1] Übersicht bei *I. K. Buckland*, *F. Brauns* und *H. Hibbert*, Canad. J. Res., Sect. B **13**, 61 (1935).

[2] *A. Hillmer*, Cellulosechemie **6**, 169 (1925).

[3] *E. Wedekind*, *O. Engel*, *K. Storch* und *L. Tauber*, Cellulosechemie **12**, 163 (1931).

[4] *Th. Kleinert*, Cellulosechemie **18**, 115 (1940).

[5] *F. Brauns* und *H. Hibbert*, Canad. J. Res., Sect. B **13**, 55 (1935).

aufnahme des Phenols durch die Holzsubstanz ließ sich aber durch Untersuchung präparativ isolierten Phenollignins nicht feststellen.

Wir wollten daher untersuchen, welche Menge Phenol bei unter verschiedenen Bedingungen durchgeführten Phenolaufschlüssen von Holz irreversibel gebunden wird, und zwar bei Verdünnungen des Phenols während der Reaktion durch Lösungsmittel sowie in bezug auf Temperatur, Zeit und Katalysatormenge.

Bei den Versuchen zur Aufnahme von Phenol aus verdünnten Lösungen gingen wir in der Weise vor, daß wir eine Lösung von Phenol in Xylol herstellten, deren genauen Gehalt wir durch Titration nach *Koppeschaar*[6] feststellten. Nach Durchführung der Reaktion und Abdestillieren des Lösungsmittels und des nicht gebundenen Phenols bestimmten wir diese zurückgewonnene Menge Phenol. Durch Blindversuche ohne Zusatz von Holz überzeugten wir uns, daß im Laufe der Aufarbeitung kein Phenol verlorengeht und wir dieses quantitativ zurückgewinnen konnten. Die Aufnahme von Phenol durch Holz unter diesen Bedingungen war eine äußerst geringe. 1 g Holz nahm bei 80° und einem Salzsäurezusatz von 0,12 ccm aus 30 ccm Xylollösung (Gehalt 1,16 g Phenol) bei einer Behandlungszeit von 3 Stunden 0,0208 g auf. Bei Siedetemperatur des Xylols beträgt die Aufnahme 0,05 g. Wird die Konzentration des Phenols in der Xylollösung herabgesetzt, so sinkt die Phenolaufnahme. Jedenfalls war aus diesen Versuchen ersichtlich, daß in stark verdünnten Lösungen eine weitgehende Umsetzung mit Phenol nicht erzielbar ist.

Wir wandten uns daher wieder Aufschlußversuchen mit unverdünntem Phenol zu. Die Titration nach *Koppeschaar* ist nur bei kleinen Phenolmengen durchführbar. Das Phenol muß aber, wenn es bei der Reaktion gleichzeitig als Lösungsmittel fungiert, im Verhältnis zum Holz im großen Überschuß angewendet werden, wenn eine homogene Suspension des lockeren und sperrigen Holzmaterials erzielt werden soll. Wir mußten also mit der Holzmenge stark heruntergehen und konnten auf 5 bis 6 g Phenol nur etwa 0,5 g Holz verwenden. Die Aufnahme von Phenol durch diese Holzmenge ist aber wieder sehr gering, so daß die analytisch erzielbare Genauigkeit nicht ausreicht, um auf diese Weise zu konstanten Zahlen zu gelangen. Wir mußten daher die Differenzbestimmungsmethode und damit auch die Titrationsmethode verlassen und rein mengenmäßig die Aufnahme von Phenol durch die Gewichtszunahme bestimmen.

Nach einer Reihe von Versuchen kamen wir schließlich zu der im Versuchsteil genau beschriebenen Methodik, die uns dann mit genügender Genauigkeit reproduzierbare Werte lieferte.

Wir verwendeten für den einzelnen Aufschluß 10 bis 12 g Holz und

---

[6] *W. F. Koppeschaar*, Z. analyt. Chem. **15**, 233 (1876).

ungefähr 100 bis 110 g Phenol. Der Einfluß der Temperatur, der Zeit und des Katalysatorzusatzes ist aus den folgenden Tabellen ersichtlich. Eine Steigerung der Temperatur von 80° auf 120° hat einen wesentlich größeren Einfluß als eine dann noch weitergehende Steigerung auf 160°. Zeitlich scheint nach 2 Stunden das Maximum der Aufnahme bereits erreicht zu sein. Bei einem Zusatz von 1,34 ccm Salzsäure wird die größte Phenolaufnahme erhalten, doch zeigt sich bei einer weiteren Steigerung des Salzsäurezusatzes insofern ein bemerkenswerter Unterschied, als bei gleicher Phenolaufnahme ein wesentlich größerer Anteil des Phenollignins ätherlöslich ist.

Die Menge Phenol, die von 1 g Holz gebunden wird, liegt nach diesen Versuchen bei ungefähr 0,22 g.

Tabelle 1. Einfluß der Reaktionszeit.
Temperatur 80° C; Phenol 100 bis 110 g; Salzsäure 0,63 ccm.

| Einwaage (absolut trocken) in g | Zeit | Ätherlöslich | | Rückstand | | Phenolaufnahme | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | bezogen auf 1 g Holz | | bezogen auf 1 g Holz | Gesamtaufnahme | bezogen auf 1 g Holz |
| | | in g | | | | | |
| 11,1075 | 1 Stde. | 2,17 | 0,195 | 10,804 | 0,972 | 1,867 | 0,168 |
| 12,32 | 1 „ | 2,27 | 0,184 | 12,074 | 0,979 | 2,03 | 0,164 |
| 10,03 | 2 Stdn. | 2,76 | 0,276 | 9,48 | 0,945 | 2,213 | 0,220 |
| 11,037 | 2 „ | 2,27 | 0,206 | 10,75 | 0,973 | 1,986 | 0,180 |
| 9,902 | 3 „ | 2,78 | 0,280 | 9,225 | 0,931 | 2,104 | 0,212 |
| 10,714 | 3 „ | 3,02 | 0,282 | 10,068 | 0,939 | 2,377 | 0,2219 |

Tabelle 2. Einfluß der Salzsäurekonzentration.
Phenol 100 bis 110 g; Zeit 1 Stde.

| Einwaage (absolut trocken) | Salzsäurekonzentration | Ätherlöslich | | Rückstand | | Phenolaufnahme | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | bezogen auf 1 g Holz | | bezogen auf 1 g Holz | Gesamtaufnahme | bezogen auf 1 g Holz |
| in g | in ccm | in g | | | | | |
| 12,51 | 0,08 | 0,53 | 0,0423 | 12,46 | 0,996 | 0,48 | 0,0384 |
| 11,41 | 0,08 | 0,54 | 0,0474 | 11,401 | 0,999 | 0,55 | 0,048 |
| 11,107 | 0,67 | 2,17 | 0,195 | 10,804 | 0,972 | 1,967 | 0,168 |
| 12,32 | 0,67 | 2,27 | 0,184 | 12,074 | 0,979 | 2,03 | 0,164 |
| 9,725 | 1,34 | 2,83 | 0,291 | 8,987 | 0,924 | 2,096 | 0,215 |
| 11,73 | 1,34 | 3,08 | 0,262 | 11,043 | 0,941 | 2,39 | 0,203 |
| 10,825 | 2,68 | 3,66 | 0,338 | 9,464 | 0,873 | 2,2995 | 0,213 |
| 11,742 | 2,68 | 3,68 | 0,313 | 10,904 | 0,928 | 2,846 | 0,242 |

## Experimenteller Teil.

*Vorbereitung des Holzes*: Möglichst astfreies Fichtenholz wird in der Schlagkreuzmühle zu einem feinen Pulver gemahlen, dieses mit Benzol

Tabelle 3. Einfluß der Aufschlußtemperatur.
Phenol 100 bis 110 g; 0,08 ccm HCl; Zeit 1 Stde.

| Einwaage (absolut trocken) in g | Temperatur °C | Äther löslich | | Rückstand | | Phenolaufnahme | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | bezogen auf 1 g Holz | | bezogen auf 1 g Holz | Gesamtaufnahme | bezogen auf 1 g Holz |
| | | in g | | | | | |
| 12,51 | 80 | 0,53 | 0,0424 | 12,46 | 0,996 | 0,48 | 0,0384 |
| 11,41 | 80 | 0,54 | 0,0474 | 11,401 | 0,999 | 0,55 | 0,048 |
| 11,75 | 120 | 1,365 | 0,116 | 11,567 | 0,984 | 1,18 | 0,100 |
| 12,58 | 120 | 1,26 | 0,0978 | 12,490 | 0,992 | 1,18 | 0,0916 |
| 11,52 | 160 | 2,311 | 0,200 | 10,605 | 0,921 | 1,39 | 0,120 |
| 11,52 | 160 | 2,248 | 0,195 | 10,816 | 0,939 | 1,54 | 0,133 |

und Aceton extrahiert und schließlich an der Luft getrocknet. Von diesem Holz wurde der Feuchtigkeitsgehalt bestimmt.

## Aufnahme von Phenol aus stark verdünnten Lösungen.

*Herstellung der Lösung:* Von einem frisch destillierten Phenol wurde durch Titration nach *Koppeschaar* der wahre Phenolgehalt bestimmt und zu 97,8% gefunden. Von dem gleichen Phenol wurde eine genau eingewogene Menge in der später benützten Apparatur für Wasserdampfdestillation übergetrieben und im Destillat ein Gehalt von 97,6% gefunden. Bei der Wasserdampfdestillation war also nichts verloren gegangen. Von diesem Phenol wurden ungefähr 20 g in 500 ccm frisch über Natrium destilliertem Xylol gelöst. 30 ccm dieser Lösung enthielten laut Titration 1,16 g Phenol. Die Titration wurde so vorgenommen, daß die Xylollösung mit 35 bis 40 ccm 2 n Natronlauge versetzt, durchgeschüttelt und dann mit Wasserdampf destilliert wurde. Dann wurde angesäuert und entweder das Phenol direkt oder nach Übertreiben des Phenols mit Wasserdampf im Destillat titriert. In beiden Fällen wurden gleiche Werte erhalten. Das Xylol muß unbedingt von der alkalischen Lösung mit Wasserdampf sorgfältig abgetrieben werden, da es bei der Titration selbst Brom verbraucht und dadurch ein zu hoher Phenolgehalt vorgetäuscht wird.

*Umsetzung mit Holz:* Ungefähr 5 g (genau eingewogen) des oben beschriebenen Holzpulvers werden in einem mit zwei Schliffansätzen versehenen 50-ccm-Rundkolben eingefüllt. In den ersten Schliffansatz kam ein kurzer Birnenkühler, durch den ein Rührer mit beweglichen, der Kolbenrundung angepaßten Flügeln eingeführt war. Nach Einfüllung des Holzes in den Kolben wurde aus einer Bürette die abgemessene Xylolmenge zufließen gelassen und der Kolben an die Apparatur gefügt. Nach kurzem Rühren wurde durch den zweiten Ansatz tropfenweise unter ständigem langsamem Weiterrühren die Salzsäure zugefügt und dann erwärmt. Nur bei genauer Einhaltung dieser Angaben ist die Gewähr dafür gegeben, daß die Salzsäure gleichmäßig in dem Holz verteilt wird und sich nicht Holz an der Kolbenwandung festlegt. Sind diese beiden Bedingungen nicht erfüllt, erhält man keine reproduzierbaren Werte.

*Aufarbeitung:* Nach Beendigung der Reaktion und Abkühlung wurde der Inhalt des Kolbens quantitativ in einen Langhalsrundkolben zu 1000 ccm gebracht, mit Natronlauge versetzt, durchgeschüttelt und dann mit Wasser-

dampf das Xylol abdestilliert. Nach Ansäuern wird mit Wasserdampf das Phenol in einen 1-l-Meßkolben überdestilliert, bis das Destillat nahezu ein Liter beträgt, und dann zur Marke aufgefüllt. Von dieser Lösung kamen 20 ccm zur Titration. Bei einem Blindversuch mit einer abgemessenen Xyllösung ohne Zufügung von Holz wurden sämtliche Vorgänge in gleicher Weise durchgeführt und das Phenol vollständig wiedergewonnen.

### Phenolaufschluß mit unverdünntem Phenol.

Für diese Versuche wurden je 10 bis 12 g Holz (lufttrocken) eingewogen. Als Reaktionsgefäß wurde ein Duraxtopf mit aufgeschliffenem Deckel, in dem sich zwei Schliffansätze befanden, verwendet. Durch den einen Ansatz war ein KPG-Rührer eingeführt, der möglichst genau der Form des Gefäßes angepaßt war, so daß auch hier bei langsamem Rühren ein Absetzen der Holzsubstanz an der Gefäßwandung verhindert wird. Nach Einfüllen des Holzes wurden 100 bis 110 g geschmolzenes Phenol, dem die entsprechende Salzsäuremenge zugefügt worden war, darübergegossen und der Duraxtopf an der Apparatur befestigt. Dann wurde in einem Ölbad auf die gewünschte Temperatur erhitzt und unter ständigem Rühren die Reaktion durchgeführt.

*Aufarbeitung:* Man läßt die Mischung unter Rühren erkalten und fügt vor dem vollkommenen Erstarren etwas Äther zu. Dadurch entsteht ein homogener Brei, der sich leicht aus dem Gefäß entfernen läßt. Dieser wird in einem Becherglas mit ungefähr 200 ccm Äther aufgenommen, unter zeitweiligem Rühren der größte Teil des Phenols in Lösung gebracht, dann über einem gehärteten Filter abgesaugt und mehrmals mit Äther nachgewaschen. Die Ätherlösung ist von rotbrauner Farbe, aber vollkommen klar. Der Rückstand wird quantitativ sorgfältig in eine Extraktionshülse übertragen und mit Äther im Extraktionsapparat über Nacht ausgezogen. Dadurch wird das in dem saugfähigen Material sehr fest zurückgehaltene Phenol quantitativ entfernt. Der Ätherextrakt wird mit der ersten Ätherlösung vereinigt. Dabei flockt durch die jetzt starke Verdünnung mit Äther meist eine ganz geringe Menge Phenollignin aus, das in Äther nicht oder nicht leicht löslich ist. Dieses wurde aber bei dem ätherlöslichen Anteil belassen. Es wurde zuerst am Wasserbad der Äther und dann im Vakuum (10 mm/70°) das Phenol abdestilliert. Nachdem kein Phenol mehr übergeht, wird im Kolben mit ungefähr 50 ccm Wasser versetzt und nochmals abdestilliert. Dieser Vorgang wird vier- bis fünfmal wiederholt, wodurch die letzten Spuren Phenol übergetrieben werden. Das Abdestillieren des Phenols und die Wasserdampfdestillation werden in einem gewogenen 50-ccm-Schliffkolben durchgeführt. Nach der letzten Wasserdampfdestillation werden eventuell in den Kolbenhals gespritzte Anteile mit Aceton in den Kolben zurückgespült, das Aceton abdestilliert und der Kolben samt Inhalt im Exsikkator

bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Der abgenutschte Rückstand wird aus der Hülse quantitativ in eine große Porzellanschale gebracht und nach Abdunsten des Äthers in ein breites Wägeglas gebracht. Der in der Extraktionshülse befindliche Rest ist nach Verdunsten des Äthers staubförmig trocken und läßt sich durch leichtes Klopfen ebenfalls leicht mit dem Rückstand vereinigen. Das Wägeglas wird im Vakuum bei 40° zur Konstanz gebracht. Auch hier haben wir uns durch Blindversuche, bei denen wir nur Holz dem ganzen Extraktionsvorgang unterwarfen, überzeugt, daß man bei einiger Übung vollkommen verlustfrei arbeiten kann.

# Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica.

XII. Mitteilung: Hemmungswirkungen verschiedener Chinone auf die Eiweißspaltung durch Hefeproteinasen.

Von

**O. Hoffmann-Ostenhof** und **H. Moser.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

*(Eingelangt am 20. April 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1948.)*

In einer früheren Mitteilung dieser Reihe[1] haben wir die Wirkung einer Anzahl von Benzochinon- und Naphthochinonabkömmlingen auf die Aktivität eines Papainpräparats gegenüber Gelatine berichtet. Wir hatten damals auch einige Vorversuche über die Einwirkung derselben Wirkstoffe auf eine nach *Graßmann* und Mitarbeitern[2] dargestellte Hefeproteinase durchgeführt und eine auffallende Ähnlichkeit des Verhaltens dieses Ferments und des Papains gegenüber den Chinonen in einem Übersichtsreferat[3] erwähnt. Da wir nun zur Zeit aus anderen Gründen eine eingehendere Untersuchung über verschiedene Hefeproteinasen durchführen, erschien es uns nützlich und interessant, die damals erhaltenen Ergebnisse zu überprüfen und zu vervollständigen.

## Methodik.

*Darstellung der Fermentpräparate.* Als Ausgangsstoffe wurden für das Präparat aus Unterhefe Bierhefe aus der Ottakringer Brauerei und Preßhefefabrik, Wien XVI., für das Präparat aus Oberhefe eine spezielle Anstellhefe, die wir ebenfalls dem Entgegenkommen der genannten Firma verdanken, verwendet. Die Enzymkonzentrate wurden nach der Methode von *Graßmann*[2] hergestellt, nur führten wir die von diesem Autor vorgeschlagene Adsorption an Tonerde nicht durch. An deren Stelle engten wir die Extrakte an einer Ölpumpe bei Zimmertemperatur auf etwa 75% ein, wobei größere Mengen inerter Proteine koagulierten, welche abzentrifugiert wurden. Anscheinend wirken diese Eiweißstoffe als Hemmkörper, denn die durch diesen

[1] Mh. Chem. **78**, 53 (1948).
[2] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **179**, 41 (1928).
[3] Exper. **3**, 137, 176 (1947).

Prozeß erhaltene Aktivitätssteigerung war eine viel größere als nach der Volumsverringerung zu erwarten wäre. So konnten wir insbesondere bei Oberhefepräparaten hier eine Erhöhung der Aktivität bis auf das Fünffache beobachten, womit unsere Präparate in ihrer Aktivität den von *Graßmann* mit Hilfe der Adsorptionsmethode erhaltenen sehr nahe kommen. Weitere Versuche über eine Reinigung der Hefeproteinasen sind zur Zeit im Gange.

*Bestimmung der Fermentaktivität und deren Hemmung.* Die Eiweißspaltung durch die Hefeproteinasen wurde unter Verwendung einer Modifikation der klassischen Methode von *Willstätter* und *Graßmann*[4] gemessen. Es wurde also der Zuwachs der COOH-Gruppen im Versuchsansatz durch Titration mit alkoholischer KOH in alkoholischer Lösung bestimmt, wobei aber an Stelle des von den Autoren und auch früher von uns[1] verwendeten Thymolphthaleins ein Mischindikator Phenolphthalein—Thymolphthalein im Verhältnis 1 : 1 zur Anwendung gelangte; die Vorteile dieser Abänderung liegen in einer leichteren Erkennbarkeit des Titrationsendpunktes und einer damit verbundenen erheblich größeren Genauigkeit der Bestimmung. Eine Untersuchung über die Anwendbarkeit dieser Modifikation bei der Bestimmung von Aminosäuren, Peptiden und Proteinen soll zu gegebener Zeit an anderer Stelle veröffentlicht werden. Als Substrat wurde reinste Gelatine verwendet, die Spaltungsversuche wurden bei $p_H = 5$ und 40°, also unter den für das Ferment optimalen Bedingungen vorgenommen. Die Hemmstoffe wurden sämtlich in destilliertem Wasser gelöst bei Versuchsbeginn zugegeben.

## Ergebnisse.

Wir führten zwei Hauptversuchsreihen durch: eine mit einem aus Unterhefe und eine mit einem aus Oberhefe gewonnenen Proteinasepräparat. Die durch die Wirkstoffe bewirkten perzentuellen Hemmungen nach 24 bzw. 48 Stunden lassen sich aus den beiden folgenden Tabellen ersehen.

Tabelle 1. Hemmung der Aktivität der Unterhefeproteinase durch Chinone. 40°, $p_H = 5{,}0$ (Citratpuffer), Werte nach 24 Stunden und 48 Stunden (Werte in Klammern).

| Substanz | Perzentuelle Hemmung der Gelatinespaltung bei verschieden molarer Konzentration der Wirkstoffe im Versuchsansatz | | |
|---|---|---|---|
| | $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ | $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ |
| p-Benzochinon | 57 (43) | 37 (26) | 6 (4) |
| Toluchinon | 52 (42) | 34 (26) | 7 (2) |
| p-Xylochinon | — | 30 (23) | 4 (2) |
| 4-Methoxytoluchinon | — | 17 (13) | 0 (0) |
| 2,6-Dichlorbenzochinon | — | — | 10 (6) |
| 2,5-Dichlorbenzochinon | — | — | 6 (4) |
| 1,2-Naphthochinon | — | — | 25 (23) |
| 1,4-Naphthochinon | — | — | 13 (10) |
| Lawson | — | — | 12 (11) |
| Thymochinon | — | 26 (24) | 5 (4) |

[4] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 138, 184 (1924).

Die Proteinase aus Oberhefe verhält sich gegenüber Chinonen weitgehend analog.

Tabelle 2. Hemmung der Aktivität der Oberhefeproteinase durch Chinone. 40°, $p_H = 5$ (Citratpuffer), Werte nach 24 Stunden und nach 48 Stunden (Werte in Klammern).

| Substanz | Perzentuelle Hemmung der Gelatinespaltung bei verschieden molarer Konzentration der Wirkstoffe im Versuchsansatz | | |
|---|---|---|---|
| | $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ | $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ |
| p-Benzochinon | 66 (58) | 38 (29) | 6 (4) |
| Toluchinon | 53 (47) | 31 (25) | 5 (3) |
| p-Xylochinon | — | 30 (24) | 9 (4) |
| Thymochinon | — | 30 (26) | 3 (5) |
| 4-Methoxytoluchinon | — | 20 (20) | 2 (0) |
| 2,6-Dichlorbenzochinon | — | — | 11 (8) |
| 2,5-Dichlorbenzochinon | — | — | 10 (7) |
| 1,2-Naphthochinon | — | — | 30 (27) |
| 1,4-Naphthochinon | — | — | 12 (10) |
| Lawson | — | — | 10 (9) |

Naphthazarin und Methylnaphthazarin waren auch in der niedrigsten oben angeführten Konzentration im Versuchsansatz nicht in Lösung zu bringen. Sie wurden deshalb als gesättigte Lösungen dem Ansatz hinzugefügt, wodurch eine Konzentration von etwa $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ erreicht wurde. Sie zeigten aber auch unter diesen Bedingungen eine bemerkenswerte Wirkung.

Tabelle 3. Hemmung der Aktivität der beiden Hefeproteinasen durch Naphthazarin und Methylnaphthazarin bei der ungefähren Konzentration von $2{,}5 \cdot 10^{-6}$-molar im Versuchsansatz. (Sonstige Bedingungen wie oben.)

| Substanz | Perzentuelle Hemmung der Gelatinespaltung durch Hefeproteinasen | |
|---|---|---|
| | Unterhefe | Oberhefe |
| Naphthazarin | 17 (17) | 17 (15) |
| Methylnaphthazarin | 8 (6) | 11 (11) |

Außer den besprochenen Substanzen aus der Chinongruppe haben wir auch unter der Annahme, daß es sich bei den Hefeproteinasen wie beim Papain um Fermente handle, die für das Zustandekommen ihrer Wirkung die Anwesenheit freier Sulfhydrylgruppen benötigen, Thiolreagentien, und zwar Porphyrexid, Jodessigsäure und Natriumarsenat in analoger Weise auf die Gelatinespaltung einwirken lassen. Porphyrexid zeigte

keine Wirkung auf die Aktivität der Fermente; hingegen konnte unter Anwendung vergleichsweise hoher Konzentrationen von Jodessigsäure und Arsenat eine beträchtliche Hemmung festgestellt werden.

Tabelle 4. Hemmung der Aktivität der beiden Hefeproteinasen durch Jodessigsäure und Natriumarsenat. 40°, $p_H = 5$ (Citratpuffer), Werte nach 24 Stunden und nach 48 Stunden (Werte in Klammern).

| Substanz | Perzentuelle Hemmung der Gelatinespaltung bei verschieden molarer Konzentration der Wirkstoffe im Versuchsansatz | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Unterhefenproteinase | | Oberhefenproteinase | |
| | $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ | $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ | $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ |
| Jodessigsäure ..... | 56 (57) | 7 (5) | 62 (60) | 8 (6) |
| Natriumarsenat..... | 52 (50) | 8 (9) | 39 (41) | 3 (3) |

Wir haben schließlich noch Versuche darüber unternommen, ob die von uns beobachteten Hemmungen durch Zusatz irgend welcher Reduktionsmittel aufgehoben werden können. Zu diesem Zweck änderten wir die Versuchsbedingungen insoweit ab, als wir zuerst die Hemmstoffe mit einer gepufferten Fermentlösung ohne Substratzusatz inkubierten und erst dann das Reduktionsmittel in großem Überschuß gemeinsam mit dem Substrat zusetzten. Unter Verwendung dieser Versuchsanordnung konnte festgestellt werden, daß der Zusatz von Natriumthiosulfat, Schwefelwasserstoffwasser und Cysteinchlorhydrat in zehnfachem Überschuß gegenüber dem Hemmstoff die Wirkung völlig aufhebt, während mit Natriumsulfit nur eine partielle Aufhebung der Hemmung beobachtet werden konnte.

## Diskussion.

Es wurde von mehreren Autoren festgestellt, daß die Hefeproteinasen eine große Ähnlichkeit mit dem Papain zeigen. So werden in verschiedenen Lehrbüchern diese Fermente gemeinsam mit Papain, Bromelin, Ficin und ähnlichen Wirkstoffen zur Klasse der papainartigen Enzyme zusammengestellt. Allerdings ist über die Substratspezifität der Hefeproteinasen gegenüber niedrigeren Peptiden, welche ja heute geradezu das Kriterium der Klassifikation der Proteinasen darstellt, noch nichts bekannt; wir sind zur Zeit damit beschäftigt, diese Frage zu klären. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Papain und den Hefeproteinasen muß jedoch festgestellt werden; die Hefeproteinasen lassen sich nur unter besonderen Umständen durch Blausäure aktivieren, wohingegen das Papain gegenüber dieser Aktivierung sehr empfänglich ist.

In der vorliegenden Versuchsreihe wurde nun im Anschluß an unsere seinerzeitige analoge Arbeit über das Papain[1] die Einwirkung derselben Chinone auf zwei verschiedene Hefeproteinasen untersucht, und eine zwar

nicht quantitativ, aber qualitativ weitgehende Übereinstimmung zwischen Papain und den Hefeproteinasen vorgefunden, nur scheint das Papain allgemein das empfindlichere Ferment darzustellen. Auch zwischen den beiden untersuchten Hefeproteinasen bestehen in ihrem Verhalten gegenüber den verschiedenen Hemmstoffen gewisse Unterschiede, die besonders bei Jodessigsäure und Natriumarsenat stark hervortreten. Wie weit die beiden Proteinasen als chemisch verschiedene Individuen angesprochen werden müssen, kann bei den noch unreinen Präparaten nicht entschieden werden.

Als bemerkenswert möchten wir auch hervorheben, daß sich eine Reihe von Parallelen zwischen den Hemmwirkungen auf die Proteinasen und den seinerzeit von uns gemessenen Hemmungseffekten auf das Wachstum von Hefe[5] ergeben. Unter der nicht unwahrscheinlichen Annahme, daß die von uns untersuchten Proteinasen physiologisch nicht nur am Abbau, sondern auch an der Synthese der Eiweißstoffe des Hefeorganismus beteiligt sind, wäre es gut vorstellbar, daß die Hemmung dieser Proteinasen einen maßgebenden Teilfaktor bei der Wachstumshemmung der Hefen durch Chinone darstellt. Zur Sicherstellung dieses Mechanismus bedarf es allerdings noch weiterer genauer Untersuchungen.

Die Wirkung der Chinone auf diese Proteinasen beruht sicherlich auf einer Reaktion der Chinone mit essentiellen SH-Gruppen. Hier sind grundsätzlich zwei verschiedene mögliche Mechanismen zu unterscheiden: Oxydation zweier benachbarter SH-Gruppen zu einer S—S-Bindung oder Kondensation des Chinons mit der SH-Gruppe, wie es von *Kuhn* und *Beinert*[6] bzw. von *Fieser* und *Fieser*[7] beschrieben wurde. Die vollständige Aufhebung der Hemmungserscheinungen durch Reduktionsmittel spricht für die erstere Formulierung. Allerdings läßt sich eine Kondensation auch nicht völlig ausschließen, da Natriumsulfit, ein Reagens ohne SH-Gruppen, nicht imstande ist, die Hemmung völlig aufzuheben. Wenn man annimmt, daß das Ferment SH-Gruppen der Reagenzien durch eine Art Komplexbildung (Ferment...SH-Verbindung) für seine Wirkung ausnützen kann, so kann man schließen, daß der Prozentsatz der nicht durch Natriumsulfit aufhebbaren Hemmung gleichzeitig den Prozentsatz der durch Kondensation veränderten SH-Gruppen darstellt, denn Sulfit wäre durch sein Reduktionsvermögen ohne weiteres imstande, S—S-Brücken zu spalten.

In einer uns leider nur im Zentralblattauszug zugänglichen Arbeit bezeichnen *Blagoveschensky* und *Sorokina*[8] die durch Chinone bewirkte Zerstörung einer Hefeproteinase aus *Mycoderma*-Arten als irreversibel.

[5] Exper. **3**, 327 (1947).
[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 606 (1944).
[7] *L. F. Fieser* und *M. Fieser*, Organic Chemistry. Boston. 1944.
[8] Bull. Biol. Méd. exp. URSS **4**, 176 (1937); Chem. Zbl. **1938 II**, 869.

Dieser von unseren Beobachtungen verschiedene Befund läßt sich vielleicht mit dem unterschiedlichen Ursprung des von den Autoren untersuchten Fermentpräparats erklären.

## Zusammenfassung.

Es wurde die hemmende Wirkung verschiedener Derivate von Benzochinon und Naphthochinon sowie einiger Thiolreagentien auf die Gelatinespaltung durch zwei Hefeproteinasen aus Oberhefe und Unterhefe gemessen. Die Hefeproteinasen verhalten sich sehr ähnlich und zeigen weiters große Analogien gegenüber der Hemmbarkeit des Papains durch dieselben Wirkstoffe. Es besteht weiters eine gewisse Übereinstimmung zwischen den wachstumhemmenden Effekten der Chinone gegenüber der Hefe und deren Hemmeffekte auf die Aktivität der Proteinasen; es erscheint aber noch verfrüht, aus diesen Parallelen bindende Aussagen über einen Zusammenhang zwischen den beiden Erscheinungen zu machen.

Die beschriebenen Hemmungen lassen sich durch Zugabe von Reduktionsmitteln im Überschuß ganz oder teilweise rückgängig machen.

# Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica.

XIII. Mitteilung: Durch Chinone nicht beeinflußbare Esterasen.

Von

**O. Hoffmann-Ostenhof, Elisabeth Biach, S. Gierer und O. Kraupp.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

*(Eingelangt am 20. April 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1948.)*

Im Rahmen unserer Arbeiten über die Beeinflußbarkeit der Aktivität einzelner Enzymsysteme durch Chinone und andere redoxaktive Substanzen haben wir nunmehr den Einfluß solcher Stoffe auf das katalytische Verhalten von Pankreaslipase und Serumcholinesterase untersucht. Diese beiden Fermente enthalten nach Angabe verschiedener Autoren[1] Sulfhydrylgruppen, welche für die enzymatische Wirkung wesentlich sein sollen; als Beweis wird die Hemmbarkeit der Fermente durch bestimmte Thiolreagenzien angeführt. Da es nun wahrscheinlich ist, daß die Hemmung verschiedener von uns[2] wie auch von anderen Autoren[3] untersuchter Enzymsysteme durch Chinone einer Reaktion freier Sulfhydrylgruppen im Fermentmolekül mit diesen Substanzen zuzuschreiben ist, erschien es uns interessant, auch die Pankreaslipase und die Serumcholinesterase auf analoge Erscheinungen zu prüfen.

Zu unserer Überraschung erwiesen sich aber Pankreaslipase ebenso wie Serumcholinesterase gegenüber Chinonen, Indophenolen und auch sogar gegen die freien Radikale Porphyrexid und Porphyrindin, die sehr starke Oxydationsmittel darstellen, völlig unempfindlich.

---

[1] *T. P. Singer* und *E. S. G. Barron*, J. biol. Chemistry **157**, 241 (1945). — *D. Nachmansohn* und *E. Lederer*, Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 797 (1939).

[2] Mh. Chem. **76**, 180 (1946); **78**, 53, 273 (1948); vgl. auch die vorstehende Mitteilung.

[3] Vgl. z. B. *L. Hellerman* und *M. E. Perkins*, J. biol. Chemistry **107**, 241 (1934).

## Methodik.

Die Bestimmung der Aktivität der Pankreaslipase wurde nach *Willstätter* und *Memmen*[4] durchgeführt. Als Ferment fand ein käufliches gereinigtes Präparat von *Witte* Verwendung, als Substrat diente Methylbutyrat, das wir selbst herstellten und durch fraktionierte Destillation reiingten. Der Fermentansatz wurde durch Calciumoleat aktiviert, welches in der Lösung durch Zugabe äquivalenter Mengen von Natriumoleat und Calciumchlorid erzeugt wurde. Die Reaktionslösungen wurden durch einen Ammoniak-Ammonchlnrid-Puffer nach *Michaelis* auf $p_H = 8$ gehalten.

Für einen Ansatz wurden 0,3 ccm Methylbutyrat, 5 ccm Pufferlösung, 5 ccm der zu untersuchenden Lösung des Effektors bzw. bei Blindversuchen 5 ccm Wasser in einen Kolben gebracht und im Thermostaten auf die Versuchstemperatur (30°) gebracht. Die Fermentlösung wurde durch Auflösen von 0,1 g des oben erwähnten Präparats in 10 ccm Glycerin, Aufwärmen dieser Lösung auf 30° und darauffolgendem Zusetzen von 10 ccm Wasser hergestellt. Nach Abfiltrieren durch Watte wurden davon 10 ccm zu der gepufferten Substrat-Hemmstofflösung zugesetzt und dann durch Zugabe von 1 ccm n-$CaCl_2$-Lösung in Wasser und 2 ccm gleichmolarer Natriumoleatlösung aktiviert. Von der so erzeugten Mischung wurden sofort 10 ccm entnommen und in 20 ccm n/50 HCl pipettiert und gegen Bromkresolpurpur (0,5 g pro 100 ccm Wasser) mit n/50 KOH titriert. Die restliche Reaktionsmischung wurde 2 Stunden im Thermostaten belassen, darauf wieder 10 ccm entnommen und in gleicher Weise titriert. Die Berechnung der Spaltwerte und einer eventuellen Aktivitätsbeeinflussung geschah in üblicher Weise. Die Bestimmung der Aktivität der Serumcholinesterase erfolgte in Anlehnung an eine Methode von *Delaunois* und *Casier*,[5] wobei sehr zuverlässige, gut reproduzierbare Werte erhalten wurden. Das Prinzip dieser Bestimmung beruht auf einer potentiometrischen $p_H$-Messung; die durch fermentative Hydrolyse des Acetylcholins in Freiheit gesetzte Essigsäure verändert das $p_H$ der Lösung. Die Messung wurde in einem doppelwandigen, zweifach durchlochten Glasgefäß von zirka 200 ccm Inhalt durchgeführt. Eine Öffnung trug eine Antimonelektrode, die vor jeder Messungsreihe frisch geschmirgelt wurde, die andere Öffnung einen porösen Tonstift, der die Verbindung zur Bezugselektrode, einer gesättigten Kalomelelektrode, herstellte. Während der Messung diente ein zentral über dem Reaktionsgefäß angebrachter kleiner Elektromotor für gleichbleibende Rührung sowie ein Ultrathermostat mit Umlaufpumpe für Temperaturkonstanz (20°). Die beiden Elektroden waren durch kurze Kupferdrähte mit den Klemmen eines Jonometers nach *Lautenschläger* verbunden, dem nach dem Prinzip der *Poggendorf*schen Kompensationsschaltung die abgegriffene EMK der Spannung eines 4-Volt-Akkumulators entgegengeschaltet war. Vor jeder Messung wurde die Spannung des Akkumulators gegenüber einem *Weston*-Element nachgeeicht.

Als Anfangswert des $p_H$ wurde 6,8 gewählt, welches mit Hilfe eines Boratpuffers eingestellt wurde. Das weit im Alkalischen liegende Wirkungsoptimum der Serumcholinesterase konnte wegen der Zersetzlichkeit unserer Wirkstoffe in diesem Bereich nicht eingehalten werden. Als Fermentpräparat diente Pferdeserum; die Substratlösung wurde durch Auflösen von 1 g Acetylcholin in 10 ccm destilliertem Wasser täglich frisch hergestellt. Beide Lösungen wurden stets im Dunkeln unter Eiskühlung aufbewahrt. Fermentlösungen,

[4] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **133**, 229 (1924).
[5] Exper. **2**, 67 (1946).

die längere Zeit einer stärkeren Belichtung ausgesetzt waren, zeigten deutliche Aktivitätssteigerungen.

Die Messungen wurden durchgeführt, indem das Reaktionsgefäß zuerst mit 1 ccm der beschriebenen Substratlösung und 57 ccm destilliertem Wasser beschickt wurde. Nach Angleichung der Temperatur wurde die Spontanhydrolyse des Substrats verfolgt, wobei jeweils ein abgemessener kleiner Überschuß von n/100 NaOH über die zur Neutralisation der freigesetzten Essigsäure notwendigen Menge hinzugefügt wurde. Dann wurde gewartet, bis das ursprüngliche $p_H$ wieder erreicht war. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt. Aus den hinzugefügten Laugenmengen und den entsprechenden Neutralisationszeiten läßt sich die Hydrolyse des Acetylcholins leicht berechnen. Nach etwa 15 Minuten Beobachtung der Spontanhydrolyse wurde 1 ccm Pferdeserum hinzugesetzt, die Hydrolyse unter Einfluß des Fermentes in gleicher Weise gemessen und schließlich darauf der zu untersuchende Wirkstoff in entsprechender Konzentration zugegeben und die Hydrolyse unter dessen Einfluß in analoger Art beobachtet. Zum Schluß wurde die Enzymwirkung durch Zusatz von Eserinlösung völlig gehemmt und noch einmal die Spontanhydrolyse gemessen, welche infolge der Abnahme der Substratkonzentration im Verlaufe des Versuches merklich geringer geworden war.

Die Werte für die Spontanhydrolyse vor und nach der Bestimmung wurden arithmetisch gemittelt und der erhaltene Mittelwert von der Gesamthydrolyse abgezogen, wodurch die Werte für reine Fermenthydrolyse bzw. durch Wirkstoffe beeinflußte Fermenthydrolyse erhalten wurden.

Die Wirkstoffe wurden allgemein in Wasser oder in Äthylalkohol gelöst; in der Hauptversuchsreihe war die Konzentration der untersuchten Chinone durchwegs $10^{-4}$-molar.

## Ergebnisse und Diskussion.

Sowohl an der Pankreaslipase als auch an der Serumcholinesterase wurde die Wirkung einer größeren Reihe von Benzochinonderivaten und Abkömmlingen der Naphthochinone (vgl. unsere früheren Mitteilungen), weiters einige Vertreter aus der Klasse der Indophenole sowie schließlich die freien Radikale Porphyrexid und Porphyrindin auf die Aktivität dieser Enzyme geprüft. Bei Einhaltung der geschilderten Versuchsbedingungen erwiesen sich sämtliche genannten Verbindungen als völlig wirkungslos. Beim Porphyrexid, der untersuchten Substanz mit dem höchsten Redoxpotential, gelang es unter Einschaltung einer mehrstündigen Inkubation dieser Verbindung mit dem Pankreaslipasepräparat vor Zugabe des Substrates bei der darauffolgenden Aktivitätsmessung eine schwache Hemmung (16%) nachzuweisen. Alle übrigen geprüften Stoffe zeigten auch unter diesen Bedingungen keine Beeinflussung der Lipase. Auch nichtaktivierte Pankreaslipase konnte bei Versuchen ohne Zusatz von Calciumoleat zum Ansatz in ihrer schwachen Aktivität nicht gehemmt werden.

Diese Ergebnisse erscheinen uns besonders deshalb als bemerkenswert, weil in der Literatur mehrere Hinweise zu finden sind, daß es sich bei

den beiden untersuchten Enzymen um sogenannte „Thiolfermente" handelt, also Fermente, die zur Ausübung ihrer Wirkung die Anwesenheit freier SH-Gruppen im Molekül brauchen. So gelang es *Barron* und *Singer*,[1] Pankreaslipase mit p-Chlormercuribenzoat, p-Aminophenyldichlorarsinhydrochlorid und 3-Amino-4-oxyphenyldichlorarsin-hydrochlorid zu hemmen; schon früher hatten *Weinstein* und *Wynne*[6] über eine Hemmwirkung von Halogenessigsäuren auf dieses Ferment sowie über eine Reaktivierung durch Cystein und Thioglykolsäure berichtet; alle diese Befunde sprechen klar für die Thiolnatur des Fermentes. Eher könnte im Falle der Serumcholinesterase über die Existenz von für die Wirkung essentiellen SH-Gruppen ein Zweifel bestehen; immerhin wird aber über Hemmungen durch Jodessigsäure, Maleinsäure, Alloxan und oxydiertes Glutathion berichtet, während nach denselben Angaben SH-Glutathion reaktivierend auf derart gehemmte Cholinesterase wirken soll.[7]

Anderseits ist es kaum zu bezweifeln, daß die Hemmwirkung der Chinone auf eine Anzahl von Fermenten — es seien hier nur die Urease und das Papain genannt — auf eine Reaktion der Hemmstoffe mit für die Wirkung der Enzyme essentiellen Sulfhydrylgruppen zurückzuführen ist.

Unter der Annahme, daß es sich bei den von uns hier untersuchten zwei Enzymen tatsächlich um Thiolfermente handelt, ist es nicht einfach, für die Nichthemmbarkeit durch Chinone eine Erklärung zu finden. In einer sehr gründlichen Arbeit über Sulfhydrylenzyme unterscheiden *Barron* und *Singer*[8] drei verschiedene Arten von Reagenzien auf SH-Gruppen: 1. milde Oxydationsmittel (Ferricyanid, Porphyrindin, 2,6-Dichlorindophenol); 2. Alkylierungsmittel, wie z. B. Halogenessigsäuren, Jodacetamid; 3. Reagenzien, wie p-Chlormercuribenzoat und die Arsenverbindungen. Die erste Gruppe würde nur auf solche SH-Gruppen wirken können, welche genügend nahe aneinander gelagert sind, um die Bildung von S—S-Komplexen zu ermöglichen; die Halogenessigsäuren würden wohl mit mehr SH-Gruppen reagieren als die erste Gruppe; immerhin blieben aber noch unbeeinflußbare Sulfhydrylgruppen nachweisbar. Nur die Gruppe der Arsenverbindungen und das p-Chlormercuribenzoat seien imstande, mit allen im ursprünglichen Eiweißstoff vorhandenen SH-Gruppen zu reagieren. Entsprechend unterscheiden dieselben Autoren in einer anderen Arbeit[1] labile, also leicht reagierende, und träge SH-Gruppen.

Die Chinone, die in der obigen Zusammenstellung nicht genannt sind, sind nun schwer in das Schema einzuordnen. Sicherlich gehören sie als

---

[6] J. biol. Chemistry **112**, 649 (1935/36).

[7] Vgl. *H. Kraut* und *Ä. Weischer* in Handbuch der Katalyse, herausgegeben von *G.-M. Schwab*, Bd. III, S. 158. Wien. 1941.

[8] J. biol. Chemistry **157**, 221 (1945).

Oxydationsmittel in die erste Gruppe; anderseits sind sie, wie *Kuhn* und *Beinert*[9] in Modellversuchen gezeigt haben, imstande, mit Sulfhydrylgruppen eine Kondensation einzugehen, was allerdings durch sterische Verhältnisse oft erschwert sein dürfte.

Die essentiellen SH-Gruppen der von uns hier untersuchten Enzyme sollten also, wenn wir der Klassifizierung von *Singer* und *Barron* folgen, sich gegenüber den Chinonen träge verhalten; einerseits sind sie so gelagert, daß die Bildung von S—S-Bindungen ausgeschlossen ist, anderseits muß eine entsprechend den Vorstellungen von *Kuhn* und *Beinert* erfolgende Kondensation mit den Chinonen aus sterischen Gründen unmöglich sein.

## Zusammenfassung.

Es wurde die Wirkung von Chinonen, Indophenolen, Porphyrexid und Porphyrindin auf die Aktivität von Pankreaslipase und Serumcholinesterase geprüft. Obwohl diese beiden Fermente nach zahlreichen Literaturangaben für ihre Wirkung die Existenz freier Sulfhydrylgruppen benötigen und unter den genannten Substanzen insbesondere die Chinone imstande sind, mit freien SH-Gruppen zu reagieren, ließ sich hier keine Hemmung beobachten. Es wird versucht, eine Erklärung für dieses Verhalten zu erbringen.

---

[9] Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 606 (1944).

# Über den reaktionsbereiten Zustand von desorbierten Gasmolekülen.

Von

**G. F. Hüttig und L. Žagar.**

Aus den Instituten für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 2 Abbildungen.

*(Eingelangt am 30. März 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. April 1948.)*

## 1. Problemstellung.

Für die *H. S. Taylor*sche[1] Lehre von der „aktivierten Adsorption" hat *J. E. Lennard-Jones*[2] ein anschauliches energetisches Bild gegeben. Aus diesem Vorstellungskreis heraus kann man schließen, daß der Desorptionsvorgang der aktiviert adsorbierten Moleküle keineswegs nur auf dem Wege

aktiviert adsorbiert → nach *van der Waals* adsorbiert → normaler Gaszustand

zu erfolgen braucht, sondern daß daneben auch der Weg

aktiviert adsorbiert → aktiver Gaszustand → normaler Gaszustand

beschritten werden könnte.

Denjenigen Molekülen des Adsorptivs, welche auf dem letzteren Weg in die Gasphase zurückgelangen, wird in dem aktiven Gaszustand eine erhöhte Reaktionsbereitschaft zukommen. Das heißt also, daß die katalytische Wirkung des Adsorbens sich nicht nur auf die in der Oberfläche adsorbierten Moleküle beschränkt, sondern auch in einem Teil der angrenzenden Gasphase zur Geltung gelangt. Die Ausdehnung dieses katalytisch wirksamen Gasraumes wird unter anderem von der Lebens-

[1] *H. S. Taylor*, J. Amer. chem. Soc. **53**, 578 (1931); Trans. Faraday Soc. **28**, 137 (1932).

[2] *J. E. Lennard-Jones*, Trans. Faraday Soc. **28**, 341 (1932). — Vgl. auch die Darstellung von *W. Hunsmann* in dem von *G.-M. Schwab* herausgegebenen Handbuch der Katalyse, Bd. IV, S. 405ff. Wien: Springer-Verlag. 1943.

dauer des aktiven Gaszustandes abhängen. Ist diese Lebensdauer genügend groß, dann ist ein direkter experimenteller Beweis seiner Existenz dadurch möglich, daß die Katalyse beispielsweise von einer Reaktion A-gasförmig + B-gasförmig → AB-gasförmig so vollzogen wird, daß sich die beiden Komponenten nicht schon auf der Katalysatoroberfläche, sondern erst unmittelbar nach der Desorption im Gasraum begegnen. Über die Ergebnisse von Versuchen, welche in dieser Richtung ausgeführt wurden, wird im nachfolgenden berichtet.

Ergänzend sei noch bemerkt, daß ähnliche Überlegungen auch für die Moleküle der starren Adsorbensoberfläche berechtigt sind. Der hier bei der Desorption in Summa resultierende Übergang von den in aktivierten Bindungen befindlichen Oberflächenmolekülen des Adsorbens zu dem stabilen, nach außen hin chemisch ungebundenen Oberflächenzustand könnte ebenfalls auf dem Wege über aktivierte, nach außen hin chemisch ungebundene Oberflächenzustände stattfinden. Beobachtungen von *J. A. Hedvall*[3] und Mitarbeitern weisen deutlich auf das Bestehen eines solchen sehr langlebigen Phänomens hin. Es ist auch bekannt, daß eine stabile Oberfläche unmittelbar nach einer adsorptiven und desorptiven Behandlung bei einer neuerlichen Adsorption nicht wieder die Eigenschaften der ursprünglichen stabilen Oberfläche zeigt. Über die diesbezüglichen Versuche soll in einem späteren Zeitpunkt berichtet werden.

## 2. Versuchsanordnung.

Diese besteht im *Prinzip* aus zwei konzentrisch ineinanderliegenden Glasrohren, von denen das äußere Rohr von der Gaskomponente A (z. B. Kohlenmonoxyd), das innere Rohr von der Gaskomponente B

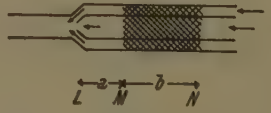



Abb. 1.

(z. B. Sauerstoff) durchströmt wird (vgl. Abb. 1). Ein Vermischen der beiden Gase erfolgt erst bei dem Zusammenströmen in der Ebene *L*, also *nachdem* die beiden Gase bereits den Katalysator *K* verlassen haben.

Die gesamte Versuchsanordnung ist in der Abb. 2 schematisch dargestellt. Als *1* und *1'* sind zwei Gasometer bezeichnet, welche mit CO bzw. $O_2$ angefüllt sind. Von da aus strömt jedes Gas für sich durch die mit Kalilauge und anschließend mit konz. $H_2SO_4$ beschickten Waschflaschen *2* bzw. *2'*, hierauf durch die Kapometer *3* bzw. *3'*. Ein allenfalls in dem CO vorhandener

[3] *J. A. Hedvall* und *O. Runehagen*, Naturwiss. **28**, 429 (1940). — *J. A. Hedvall* und *K. Olsson*, Z. anorg. allg. Chem. **243**, 237 (1940).

geringfügiger $O_2$-Gehalt wurde beseitigt, indem das Gas vor dem Passieren der Waschflaschen über glühenden Platinasbest geleitet wurde. Dann tritt die eine Gaskomponente in das äußere, die andere in das innere Katalysatorrohr ein. Diese lagern in einem horizontal gestellten elektrischen Ofen *4*. Der Katalysator, die Stelle *L* und die Lötstelle des Thermoelementes liegen in dem mittleren temperaturhomogenen Teil des Ofens. Die anderen Enden des Thermoelementes sind an das Millivoltmeter *5* angeschlossen. Das aus dem Ofen abströmende Gasgemisch passiert eine zu Beginn klare Barytlauge, welche sich in einem gegen Luftzutritt allseits abgeschlossenen breiten Reagenzglas *6* befindet.

Die Länge des Ofens betrug 50 cm, die lichte Weite des äußeren Katalysatorrohres 1,2 cm, des inneren Rohres 0,4 cm. Die Katalysatorrohre bestanden aus Jenaer Glas.

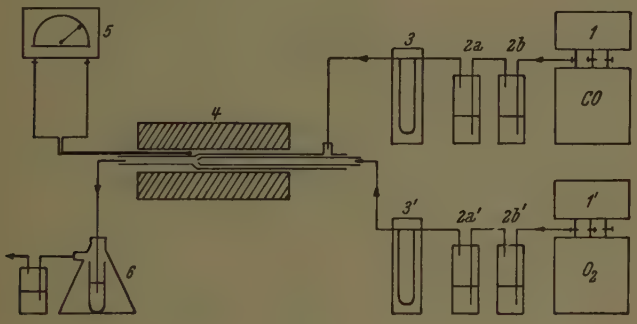



Abb. 2.

Durch sorgfältige Vorversuche wurde insbesondere auch geprüft bzw. sichergestellt die völlige Abwesenheit von $CO_2$ in dem CO, in dem $O_2$, in dem Katalysator und dem Inneren der Apparatur zu Beginn des Versuches; das letztere wurde durch längeres Hindurchspülen von reinem Stickstoff bewerkstelligt, so daß die Gase CO bzw. $O_2$ zu Beginn des eigentlichen Versuches allmählich eine reine trockene $N_2$-Atmosphäre vor sich verdrängten. Eine besondere Sorgfalt wurde auch auf die Sicherstellung der Tatsache verwendet, daß keinerlei Gasgemisch entgegen der Strömungsrichtung etwa von *L* aus gegen den Katalysator hin diffundiert; in dieser Beziehung wurden unter anderem auch Versuche mit $H_2S$-Gas und mit Bleiazetat getränktem Papier durchgeführt. Andere Versuche galten der Prüfung der Temperaturhomogenität innerhalb des mittleren Ofenteiles; die Zuleitung des CO bzw. $O_2$ erfolgte erst dann, wenn der Ofen auf die gewünschte konstante Temperatur eingestellt war.

## 3. Ergebnisse.

Eine Versuchsserie wurde mit $\gamma$-$Al_2O_3$, eine andere Serie mit Platinasbest als Katalysator ausgeführt. Grundsätzlich waren die Ergebnisse

in beiden Fällen die gleichen. Wir beschränken unsere Mitteilung auf diejenigen markanten Ergebnisse, welche mit Platinasbest bei einer Temperatur von 280° gewonnen wurden. Bei dieser Temperatur findet ohne Katalysator keine nachweisliche $CO_2$-Bildung statt, selbst wenn man ein stöchiometrisches Gas*gemisch* ($2\,CO + O_2$) durch den Ofen hindurchleitet. Wird hingegen unter den gleichen Verhältnissen das Gas*gemisch* durch den mit dem Katalysator beschickten Ofen geführt, so wird eine sehr starke $CO_2$-Bildung beobachtet. Beschickt man das äußere und das innere Rohr mit Katalysator und leitet durch das innere Rohr das reine $O_2$, durch das äußere Rohr das reine CO, so wird zwar im Vergleich zu vorhin eine geringere $CO_2$-Bildung beobachtet, die aber relativ zu den Effekten der folgenden Versuche immer noch beträchtlich ist. Ändert man die Versuchsanordnung dahin ab, daß man im äußeren Rohr keinen Katalysator hat, so wird gleichfalls eine relativ beträchtliche (im Vergleich zum vorigen Versuch vielleicht etwas geringere) $CO_2$-Bildung festgestellt. Vertauscht man in der letzteren Anordnung die Gasströme derart, daß das CO durch das innere (also mit Katalysator beschickte) Rohr, das $O_2$ hingegen durch das äußere (also katalysator*freie*) Rohr hindurchgeht, so wird *keine* $CO_2$-Bildung beobachtet.

Die Versuchsreihen, bei denen das $O_2$ durch das innere, *mit* Katalysator beschickte Rohr, das CO hingegen durch das äußere katalysator*freie* Rohr strömte, mögen noch durch die folgenden Angaben belegt werden: Die Strömungsgeschwindigkeit des CO betrug bei allen Versuchen 0,07 ccm/sec. Variiert wurde die Strömungsgeschwindigkeit des $O_2 = v$ (ccm/sec.) und der Abstand $LM$ ($= a$; vgl. Abb. 1), welchen der Katalysator von der Ausströmungsspitze hat; es ist also $a$ der Weg, den das $O_2$ von dem Verlassen des Katalysators bis zu dem Vermischen mit dem CO zurücklegen muß. Es wurden folgende Beobachtungen gemacht:

| a = 0 cm | | a = 1 cm | | a = 1,5 cm | | a = 3 cm | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 $v$ | $CO_2$-Bildung | 10 $v$ | $CO_2$-Bildung | 10 $v$ | $CO_2$-Bildung | 10 $v$ | $CO_2$-Bildung |
| 1,0 | mäßig | 1,6 | mäßig | 0,8 | stark | 1,0 | keine |
| 1,3 | stark | 1,8 | gering | 1,6 | mäßig | 1,3 | keine |
| 1,8 | in Spuren | 2,9 | gering | 2,3 | gering | 2,0 | keine |
| 2,7 | keine | | | | | | |

Diese Beobachtungen wurden gleich zu Beginn des Versuches gemacht und können unbegrenzt lange (über viele Stunden hinaus) in der gleichen Weise angestellt werden. Der Nachweis von Ozon bei dem Austritt des $O_2$ aus dem Katalysator gelang nicht. Wird so wie bei den eben beschriebenen Versuchen bei 280° das $O_2$ durch das innere und das CO durch das äußere Rohr geleitet, wobei jedoch *beide* Röhren *ohne* Kata-

lysator bleiben, und wird der Sauerstoff vor seinem Eintritt in den Ofen mit Hilfe eines Induktoriums kräftig ozonisiert, so tritt eine geringe $CO_2$-Bildung ein.

## 4. Diskussion.

Aus den mitgeteilten Ergebnissen muß man folgendes schließen: Der Sauerstoff bewahrt sich seinen angeregten, reaktionsbereiten Zustand auch noch eine Zeitlang, nachdem er von der Katalysatoroberfläche desorbiert wurde. Bei unserer Versuchsanordnung konnte er diesen angeregten Zustand auf einem Transport über Strecken bis zu 1,5 cm bewahren, jedoch nicht mehr über Strecken von 3 cm. Es ist zweifelhaft, ob dieser angeregte Zustand als Ozon anzusprechen ist.

Analoge Feststellungen in bezug auf das Kohlenmonoxyd konnten nicht gemacht werden. Doch kann man daraus noch nicht eindeutig schließen, daß hier derartig angeregte Zustände in der Gasphase nicht vorhanden sind, es ist ebenso denkbar, daß sie nur eine relativ kurze Lebensdauer besitzen. Auf alle Fälle wird man damit rechnen müssen, daß das katalysierte Geschehen nicht nur in der Oberfläche des Katalysators stattzufinden braucht, sondern auch auf das sich bereits vom Katalysator entfernende Substrat übergreifen kann.

# Kolorimetrische pH-Bestimmung im Bereich 10 bis 15.

Von

**N. Konopik und O. Leberl.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

*(Eingelangt am 22. April 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1948.)*

## Problemstellung.

Hohe pH-Werte treten in konzentrierten Lösungen von basischen Hydroxyden und hydrolysierenden Salzen starker Basen und schwacher Säuren auf. Bei letzteren liegt ein besonderes Interesse für eine rasche und sichere pH-Messung vor; löst man z. B. Alkalisulfide in Wasser auf, so entstehen nach der Gleichung

$$Na_2S + HOH \rightleftarrows NaSH + NaOH \qquad (1)$$

Lösungen, die an Alkalität NaOH-Lösungen derselben Normalität gleichkommen; mit anderen Worten, die Hydrolyse scheint auch bei hohen Salzkonzentrationen (etwa 2 m) praktisch 100%ig zu sein. Die Meinungen hierüber gehen zwar auseinander,[1] doch sind die älteren diesbezüglichen Arbeiten sicher nicht genau. Ebensowenig ist es die daraus berechnete, tabellierte zweite Dissoziationskonstante des $H_2S$ von der Größenordnung $10^{-15}$. Ob es möglich ist, sie exakter als bisher zu bestimmen, soll an anderer Stelle erörtert werden. Auch für noch verwickeltere Fälle — etwa Gleichgewichte mit basischen Salzen, Hydroxokomplexen u. ä. — wäre eine pH-Bestimmung am alkalischen Ende der Skala wünschenswert, denn Titrationen können keine *Gleichgewichts*konzentrationen liefern.

---

[1] *F. W. Küster* und *E. Heberlein*, Z. anorg. allg. Chem. **43**, 53 (1905). — *J. Knox*, Trans. Faraday Soc. **6**, Part. 1 (1908); s. auch Z. Elektrochem. **12**, 477 (1906). — *K. Jellinek* und *J. Czerwinsky*, Z. physik. Chem. **102**, 438 (1922). — *J. A. Wasastjerna*, Soc. Sci. fenn., Comment. physico-math. **1**, 40 (1922/23).

Als prinzipielle Möglichkeiten für die pH-Bestimmung in diesem Bereich kommen in Frage:

1. Messung der *EMK* einer geeigneten Kette.
2. Bestimmung der *RG* einer durch $OH^-$-Ionen katalysierten Reaktion.
3. Kolorimetrische Messung mit passenden *Indikatoren.*

Zu *Punkt 1* ist zu bemerken: $S^=$-Ionen vergiften Pt- und ähnliche Elektroden;[2] Kohle, wie auch andere Elektroden, gibt kein reproduzierbares Potential; ziemlich allgemein scheint die Potentialeinstellung im stark alkalischen Medium langsam zu sein. Die Glaselektrode kann höchstens bis pH 11,65 verwendet werden; das pH einer 2 n NaOH beträgt aber 14,22. Wir haben einstweilen von Versuchen in dieser Richtung abgesehen.

Für *Punkt 2* konnte trotz eingehendem Literaturstudium[3] keine Reaktion gefunden werden, die bei pH 14 und höher geeignet erscheint.

Es blieb also zunächst nur *Punkt 3*, die kolorimetrische Bestimmung, übrig. Auch hier schien die Aufgabe aus zweierlei Gründen wenig aussichtsreich:

a) $Na_2S$-Lösungen besitzen — abgesehen von ihrer geringen Eigenfarbe — ein starkes *Reduktionsvermögen.*

b) Im alkalischen Gebiet besteht ein *Mangel an Indikatoren mit passenden Umschlagspunkten.*

In den Indikatortabellen[4] sind *Alizaringelb GG*, *Nitramin* und *Tropäolin* 0 für den Bereich von 10,08 bis 12,22 angeführt. Nitramin schlägt von farblos in orangebraun, die beiden anderen von gelb in braunrot um, alles keine günstigen Umschläge. Denn man muß außerdem noch berücksichtigen, daß in dem pH-Gebiet oberhalb 13 für eine bestimmte Änderung des pH sehr große Konzentrationsänderungen des $OH^-$-Ions nötig werden. Die Ansprüche an die optische Empfindlichkeit des Indikators erhöhen sich entsprechend.

Schon *Salm*[5] hat in seinen Indikatortafeln mehrere Farbstoffe angegeben, die im Bereich 13 bis 15 ihre Farbe ändern, und sie auf ihre Brauchbarkeit als Indikatoren untersucht. Die Angaben sind jedoch mehr qualitativ und lückenhaft; *Clark*[6] hat ihre Verwendbarkeit ange-

---

[2] *A. H. W. Aten, P. Bruin* und *W. de Lange*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **46**, 417 (1927). — *A. H. W. Aten* und *M. Zieren*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **48**, 944 (1929). — *N. Isgarischew* und *E. Koldaewa*, Z. Elektrochem. **30**, 83 (1924).

[3] *G. M. Schwab*, Handbuch der Katalyse. Wien 1941. — *J. Meyer*, Z. physik. Chem. **67**, 267 (1909).

[4] Z. B.: *F. W. Küster* und *A. Thiel*, Logarithmische Rechentafeln. Berlin 1941.

[5] *E. Salm*, Z. physik. Chem. **57**, 471 (1907).

[6] *W. M. Clark*, The determination of Hydrogen Ion Concentration, 1920 die neue Auflage war uns leider nicht zugänglich).

zweifelt. Seither ist neben den Arbeiten von *Thiel*,[7] der sich hauptsächlich mit der exakten Aufklärung der bereits bekannten Indikatoren befaßte, eine Fülle von Veröffentlichungen über neue Indikatoren erschienen. Die Forschungen sind weniger wissenschaftlicher Natur als vielmehr für bestimmte praktische Zwecke zugeschnitten und betreffen in den seltensten Fällen das stark alkalische Gebiet. So gibt es wohl einige Angaben über kolorimetrische pH-Kontrollen in galvanischen alkalischen Bädern, die sich jedoch mit einer Meßgenauigkeit von 0,5 pH-Einheiten durchaus begnügen. Die einzigen systematischen Arbeiten stammen von *Déribéré* in Frankreich,[8] bringen aber im alkalischen Gebiet nichts Neues.

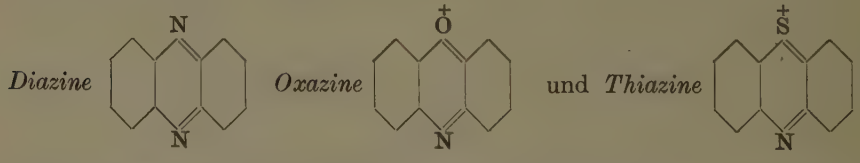
Leider fehlt für diese Vielfalt von Arbeiten bisher eine kritische Zusammenstellung. Für unsere Aufgabe konnte nach Durchsicht des uns zugänglichen Materials nichts Brauchbares gefunden werden.

## Versuche mit Azinfarbstoffen.

### a) Qualitative Versuche.

Es galt, Farbstoffe zu suchen, die in dem gewünschten pH-Bereich eine physiologisch deutliche und daher kolorimetrisch gut ausnützbare Farbänderung aufweisen und gleichzeitig gegen $Na_2S$-Lösungen genügend resistent sind.

Um in der Mannigfaltigkeit der vorhandenen Farbstoffe (es standen aus der Institutssammlung zirka 1000 zur Verfügung, für eine Reihe weiterer Proben haben wir Herrn Prof. *A. Stoll*, Vizepräsidenten der Sandoz A. G., Basel, zu danken) einen Ausgangspunkt zu finden, wurde angenommen, daß solche mit *stark basischen Atomen* und *Atomgruppen* sich hierfür in erster Linie eignen könnten, was für

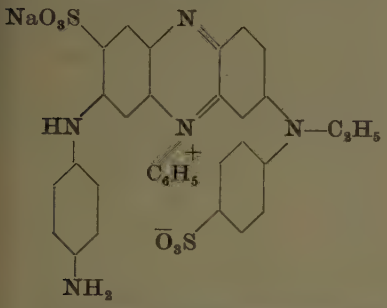


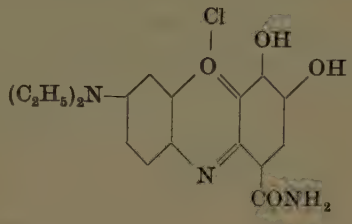

zutrifft. Nahezu alle Vertreter der drei Gruppen zeigen tatsächlich zwischen pH *13 und 15* zum Teil beachtliche *Farbänderungen*. Der nächste Schritt, die Variation der Substituenten bzw. Seitenketten innerhalb einer Reihe systematisch mit der Lage des Umschlagsbereichs in Verbindung zu bringen, schlug fehl. Eine einfache Systematik läßt sich offenbar bei komplizierter gebauten Farbstoffen, wo nicht nur eine, sondern mehrere Atome oder Atomgruppen für die Farbänderung ver-

[7] *A. Thiel* und *G. Schulz*, Z. anorg. allg. Chem. **220**, 225 (1934) und dort zitierte frühere Mitteilungen.

[8] *M. Déribéré*, referiert in Z. analyt. Chem. **110**, 36—38 (1937).

antwortlich sind, nicht mehr aufstellen. Alle drei Farbstoffklassen sind jedoch gegen $Na_2S$-Lösungen *wenig beständig*. Ausnahmen hiervon bilden nur das *Säurecyanin* — wahrscheinlich wegen seiner inneren Verknüpfung — und das *Coelestinblau*, wobei das erstere zwischen pH 14 bis 14,4, das letztere zwischen 14,4 bis 14,9 seine Farbe von Blau nach Rotviolett ändert:




Von den *Triphenylmethanfarbstoffen* ist bekannt, daß sie bei hohem pH-Wert[9] *ausblassen*, indem sie in die farblose Leukobase übergehen. Das Ausblassen ist jedoch nicht genügend reproduzierbar, um es zu einer pH-Messung zu benützen. $Na_2S$-Lösungen wirken außerdem *äußerst rasch* ein.

Andere Farbstoffklassen, wie *Pyrazolone*, *Thiazole*, *Chinon-* und *Chinolin*farbstoffe, zeigen in dem geforderten pH-Bereich *keine* Farbänderung.

### b) Quantitative Versuche.

1. Die benötigten *NaOH-Lösungen* wurden aus „Öllauge" hergestellt (NaOH p. A. in gleichen Gewichtsteilen Wasser gelöst, anschließend unter $CO_2$-Ausschluß filtriert). Aus dieser Stammlösung, in paraffinierten Gefäßen aufbewahrt, wurden durch Verdünnen mit ausgekochtem destillierten Wasser die gewünschten H-Aktivitäten (unter Berücksichtigung der Volumenkontraktion) hergestellt und ihr pH in Kenntnis der von *Harned* und *Hecker*[10] sorgfältig gemessenen Aktivitätskoeffizienten der NaOH berechnet.

Die verwendete $Na_2S$-Lösung war bei Zimmertemperatur gesättigt und etwa 2 m, das heißt bei praktisch vollständiger Hydrolyse nach (1) in bezug auf $OH^-$-Ionen rund 2 n.

2. Es wurde zunächst versucht, das pH nach der Methode von *Gillespie*[11] zu bestimmen, die nach einer Variante von *Sørensen* für gefärbte Lösungen mit einem Komparator arbeitet. Doch erwies sich diese, ebenso die Methode von *Bjerrum* uud *Arrhenius*[11] nach dem Keilprinzip und schließlich auch das von *Ballczo* konstruierte, uns freundlicherweise zur Verfügung gestellte *Eprouvettenkolorimeter*[12] als zu ungenau. Die Einwirkung der Laugen auf

[9] *W. N. Skworzow*, Z. analyt. Chem. **111**, 194 (1937/38).

[10] *H. S. Harned* und *J. C. Hecker*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4838 (1933).

[11] *E. Mislowitzer*, Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten. Berlin. 1928.

[12] *H. Ballczo*, Mh. Chem. **77**, 73 (1947).

die Glasgeräte, teils infolge der umständlichen Handhabung, teils wegen zu großer Oberfläche, führte zu Fehlern; auch die Schwierigkeit eines luftdichten Abschlusses bewirkte durch $CO_2$-Aufnahme eine merkliche Änderung des pH.

Alle weiteren Versuche wurden daher im *Lange*schen Zweizellenkolorimeter[13] mit Reagensglaseinsatz nach der Ausschlagsmethode durchgeführt. Hierbei konnte sehr bald festgestellt werden, daß manche visuell anfänglich brauchbar erscheinenden Farbstoffe der Azingruppe fortfallen, da sie in $Na_2S$-Lösung von Anfang an merklich ausblassen. Andere Farbumschläge (z. B. der des Säurecyanins) erwiesen sich als

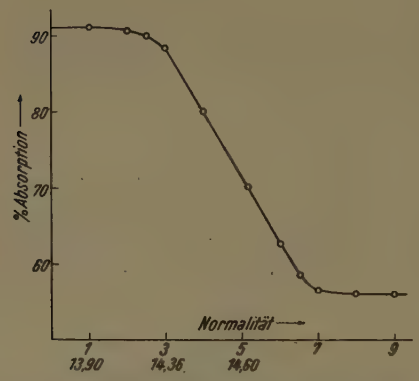



Abb. 1. Absorption von Coelestinblau in Abhängigkeit von der NaOH-Normalität (Selenphotozellenkolorimeter nach *Br. Lange*).

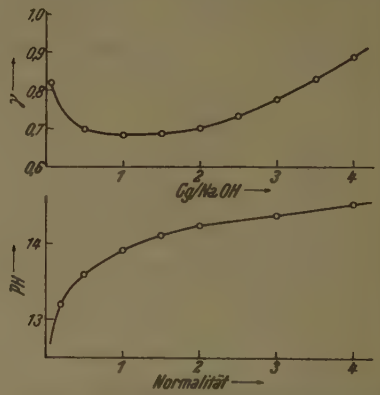



Abb. 2. Oben: Mittlerer Aktivitätskoeffizient $\gamma$ in NaOH bei 25° C in Abhängigkeit von der Gewichtskonzentration $c_g$. Unten: Hieraus berechnetes pH in Abhängigkeit von der NaOH-Normalität.

zu geringfügig, um zu einer quantitativen Messung herangezogen werden zu können. — Lediglich die in Abb. 1 wiedergegebene Kurve der Absorption des *Coelestinblau* in Abhängigkeit von der NaOH-Normalität zeigt einen Unterschied von 34% in der Lichtabsorption zwischen 2 und 7 n Lösung. Da die Absorption auf 1% reproduzierbar ist, beträgt die Empfindlichkeit, auf pH-Einheiten umgerechnet, *0,015 bis 0,02 pH*. Die Einwirkung der $Na_2S$-Lösung beginnt erst nach 20 Sek., so daß genügend Zeit für die Messung verbleibt.

Von zirka 400 untersuchten Farbstoffen konnte letzten Endes nur dieser *eine* als brauchbar angesehen werden. Mit diesem wurde für die vorhandene, etwa *2 m* $Na_2S$-Lösung ein pH von *14,45* gefunden. Bei Annahme 100%iger Hydrolyse und Identifikation der Konzentration und der Aktivität der $OH^-$-Ionen wäre 14,30 zu erwarten. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß bisher der Salzfehler außer acht gelassen

[13] *B. Lange*, Kolorimetrische Analyse. Berlin. 1941.

und weiterhin stillschweigend der Aktivitätskoeffizient von $OH^-$ in der $Na_2S$-Lösung gleich dem in der NaOH-Lösung angenommen wurde. Sollte sich der Salzfehler als gering erweisen, so wäre anzunehmen, daß die $OH^-$-Aktivität in $Na_2S$-Lösungen in diesem Bereich größer als in NaOH-Lösungen ist. Mittlere Aktivitätskoeffizienten und pH-Werte in NaOH sind in Abb. 2 nach den erwähnten Messungen von *Harned* und *Hecker*[10] wiedergegeben.

## Quantitative Versuche mit Azofarbstoffen.

Nach diesem wenig befriedigenden Ergebnis wurden:

a) auch die *Azofarbstoffe* zur Untersuchung herangezogen,

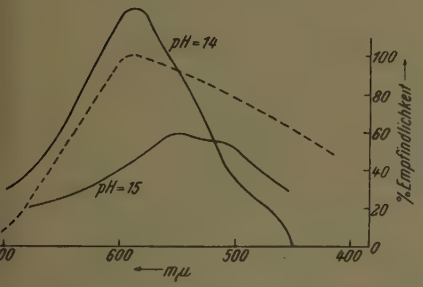



Abb. 3. —— Extinktion $E$ von Coelestinblau in Abhängigkeit von der Wellenlänge $\lambda$ in mμ. ----- Spektrale Empfindlichkeit der Selenzellen.

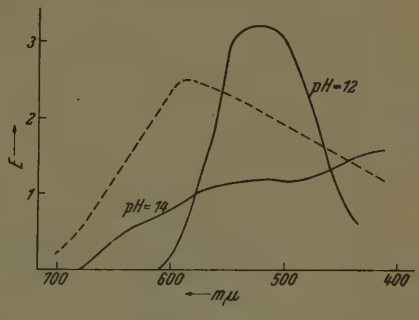



Abb. 4. —— Extinktion $E$ von Brillantcrocein 9 B in Abhängigkeit von der Wellenlänge $\lambda$ in mμ. ------ Spektrale Empfindlichkeit der Selenzellen.

b) die *Absorptionskurven* der untersuchten Farbstoffe aufgenommen und

c) der pH-Bereich nach *unten bis 10 erweitert.*

Es wurden also neben den bereits erwähnten NaOH-Lösungen Puffergemische aus n/10 Glykokoll und n/10 NaOH nach *Clark* und *Sørensen* für pH 10 bis 12,5 verwendet.

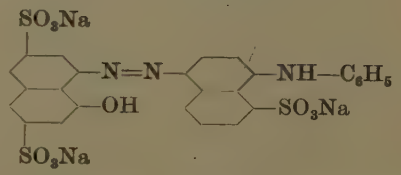
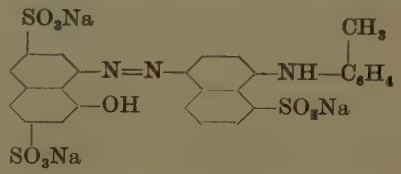
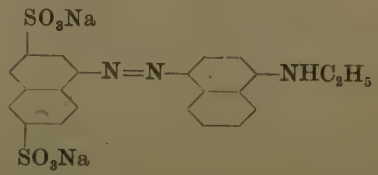
*Ad a.* Zirka 80 Azofarbstoffe zeigen im pH-Bereich *10 bis 14 Farbumschläge* und sind auch — sofern sie nicht Nitrogruppen enthalten — gegen $Na_2S$-Lösungen *genügend widerstandsfähig.*

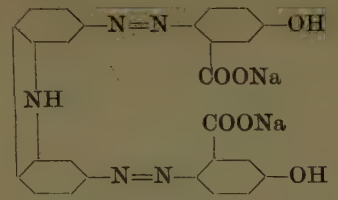
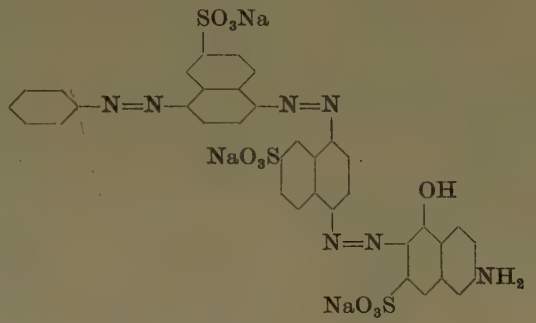
*Ad b.* Eine wesentliche Verbesserung und Erleichterung der Methodik stellten die Aufnahmen der Absorptionskurven mit einem Zeiß-Ikon-Spektralphotometer nach *Goldberg*[14] dar, in dem man auch mit stark alkalischen Lösungen arbeiten kann, da die Dauer einer Messung nur eine Minute beträgt.

Die Selenzellen des *Lange*-Kolorimeters zeigen nämlich nur solche Absorptionsunterschiede deutlich genug an, die mit dem spektralen

[14] *E. Goldberg,* Melliands Textilber. Nr. 5 (1927).

Tabelle 1.

| Schultz Nr. | Name | Konstitution | pH | | | | | Konz. % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | |
| 247 | Neutralblau R |  | | blau | rosa | | | 1,1 |
| 248 | Neutralblau B |  | | blau | rot | | | 1,07 |
| 567 | Chromechtorange R | | | gelb | | rot | | 1,07 |
| 245 | Lanacylviolett |  | | violett | | orange | | 1,00 |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 531 | Carbazolgelb W |  | | | gelb | | rot | 1,00 |
| 617 | Chlorantinlichtblau GLN |  | | | | blau | violett | 0,96 |

Empfindlichkeitsmaximum der Zellen zwischen 550 und 600 m$\mu$ zusammenfallen; hieraus erhellt, welche Fehler in Unkenntnis der Absorptionskurven entstehen können.

Abb. 3 zeigt die Absorptionskurven von Coelestinblau. Es ist die Extinktion $E$ ($= \log I_0/I$) gegen die Wellenlänge $\lambda$ in m$\mu$ aufgetragen. Wie man sieht, erwies sich dieser Farbstoff deshalb so empfindlich, weil das Absorptionsmaximum der „sauren" Form mit dem Empfindlichkeitsmaximum der Selenzelle zusammenfällt und die Differenz der Absorptionskurven beider Formen gerade hier am größten ist.

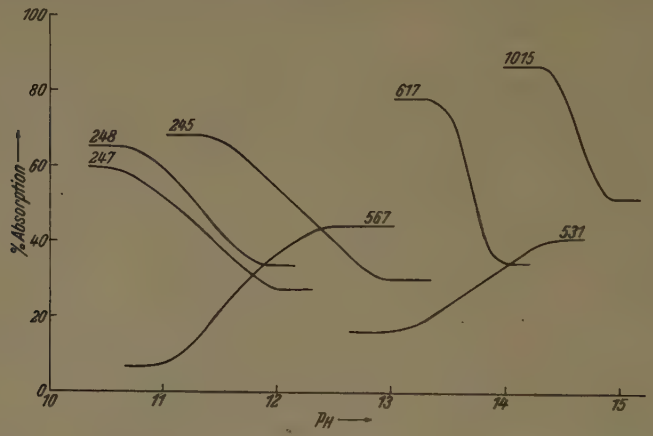



Abb. 5. Absorption der gemessenen Farbstoffe in Abhängigkeit vom pH.

Ein für das *Lange*-Kolorimeter speziell ungünstiges Beispiel zeigt Abb. 4, die die Absorptionskurven des Brillantcrocein 9 B wiedergibt. Seine „saure" Form (pH = 12) hat ein ausgeprägtes Maximum bei 530 m$\mu$, die alkalische Form (pH = 14) eine monoton ansteigende Absorption über den ganzen Bereich. Die beiden Kurven schneiden sich gerade bei 580 m$\mu$.

Die Absorptionsmaxima liegen natürlich in den meisten Fällen links oder rechts vom Empfindlichkeitsgebiet der Selenzelle. Es wird Aufgabe späterer Arbeiten sein, durch Ausfiltern, eventuell Anwendung stärkerer Lampen (unter Kühlung) die Selenzellen auch in diesem Gebiet zu verwenden. Vorläufig konnten nur solche Farbstoffe aufgenommen werden, deren wesentliche Absorptionsunterschiede zwischen 550 und 650 m$\mu$ liegen. Es sei erwähnt, daß sich diese Unterschiede durch Erhöhung der Farbstoffkonzentration noch vergrößern lassen.

Bei der Wahl der passendsten Konzentration trat die Schwierigkeit auf, daß einerseits bei hohem pH und großer Konzentration schnelles Ausflocken der Farbstoffe eintreten kann, anderseits aber — wie eben bemerkt — die Absorptionsunterschiede mit zunehmender Konzentration größer werden. Es muß also ein Kompromiß geschlossen werden. Die meisten Farbstoffe wurden in 1%iger wäßriger Lösung verwendet.

In Tabelle 1 sind *sechs* brauchbare Vertreter samt Umschlagsintervall sowie geeigneten Konzentrationen zusammengefaßt. Die Spalte links gibt die Nummer an, unter der die Farbstoffe in den *Schultz*schen Tabellen[15] zu finden sind.

Auf eine Wiedergabe der einzelnen Absorptionskurven, die denen des Coelestinblau ähnlich sind, kann hier verzichtet werden. Nr. 531 bedeutet noch keine endgültige Lösung der Aufgabe, die Lücke zwischen 617 und 1015 (Coelestinblau) zu überbrücken; der Farbstoff flockt leicht aus und zeigt auch zeitlich keine genügende Konstanz in der Absorption. In Abb. 5 sind endlich die Umschlagsbereiche aller durchgemessenen Farbstoffe eingetragen. Es ist zu erkennen, daß zwischen pH 12,9 und 13,4 noch ein weiterer Indikator wünschenswert wäre. Nach Behebung der oben erwähnten Schwierigkeiten mit den Selenzellen wird ein Dutzend weiterer, an sich brauchbarer Farbstoffe untersucht werden, um diese Lücke zu füllen und außerdem einen Ersatz für 531 zu finden.

## Zusammenfassung.

Es wurden sieben verschiedene Farbstoffe gefunden, die im pH-Bereich 10 bis 15 Farbumschläge aufweisen, gegen Alkalien und Alkalisulfidlösungen genügend resistent sind und daher sowohl visuell als auch im Selenzellenkolorimeter als Indikatoren für dieses Gebiet verwendet werden können. Die Empfindlichkeitsgrenzen liegen zwischen 0,01 und 0,05 pH-Einheiten.

Herrn Prof. Dr. *L. Ebert* sind wir für manchen wertvollen Ratschlag zu Dank verpflichtet.

[15] *G. Schultz*, Farbstofftabellen, Bd. I. Leipzig. 1931.

# Über körperfremde synthetische Östrogene.

(3. Mitteilung.)[1]

Von

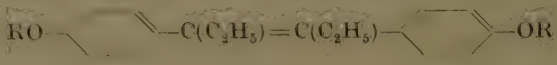
**F. Wessely, A. Bauer, Ch. Chwala, I. Plaichinger und R. Schönbeck.**

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien.

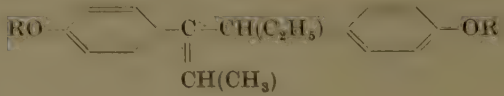
Mit 7 Abbildungen.

*(Eingegangen am 27. April 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1948.)*

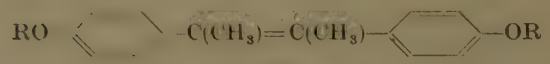
Im folgenden teilen wir die Ergebnisse einiger schon vor längerer Zeit durchgeführter Untersuchungen[2] über körperfremde synthetische Östrogene mit, die vor allem für die Feststellung des räumlichen Baues der Verbindungen I und II von Wichtigkeit sind.



I



II



III

Von jeder dieser Verbindungen leiten sich bekanntlich je zwei geometrische Isomere ab. Von ihnen ist das wichtigste das von *E. C. Dodds* und Sir *R. Robinson* zuerst dargestellte Stilböstrol[3] = trans-3,4-Di-

[1] 2. Mitteilung: *F. Wessely* und *H. Welleba*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 777 (1941).

[2] Enthalten in den Dissertationen von: *A. Bauer* (1942), *R. Schönbeck* (1945), *I. Plaichinger* (1945) und der Diplomarbeit von *Ch. Chwala* (1944).

[3] Ursprünglich ist der Name „Stilböstrol" von *E. C. Dodds* für das p,p′-Dioxystilben als Muttersubstanz des hochaktiven synthetischen Östrogens vorgeschlagen worden. Und die obige Verbindung wurde als „Diäthylstilb-

(p-oxyphenyl)-n-hexen-(3)[4] (I, R = H). Unbekannt ist bisher die entsprechende cis-Verbindung I (R = H oder Alkyl). Nur in Form eines Dipropionsäureesters vom Schmp. 79° konnte von verschiedenen Autoren[5] eine Verbindung erhalten werden, die als Derivat des cis-3,4-Di-(p-oxyphenyl)-n-hexen-(3) aufzufassen ist. In einer vorläufigen Mitteilung wurden von uns[5] die Ergebnisse der Ozonisation dieses Dipropionates bekanntgegeben, bei der p-Oxy-propiophenon erhalten wurde; damit ist die Lage der Doppelbindung bewiesen. Auch eine Reihe von anderen Eigenschaften, auf die schon teilweise in dieser Mitteilung, teilweise erst hier hingewiesen wird, beweist, daß das Dipropionat vom Schmp. 79° sich von der cis-Form von I (R = H) ableitet. Auffällig sind aber die Erscheinungen, die bei der Verseifung dieser Verbindung auftraten. Sowohl *Peteri* als auch *Walton* und *Brownlee* konnten dabei nur Stilböstrol erhalten. Unter schonenden Bedingungen kann man aber, wie wir weiter unten zeigen werden, Präparate erhalten, die noch zu einem Großteil aus der cis-Form von I (R = H) bestehen. Es ist uns aber noch nicht gelungen, diese völlig rein zu erhalten. Auf keinen Fall halten wir die von englischen Autoren, vor allem von *Walton* und *Brownlee*,[5] als $\psi$-Stilböstrol beschriebene, dem Stilböstrol isomere Verbindung vom Schmp. 151° für das cis-Isomere von I (R = H). Denn nach ihren Angaben liefert dieser Stoff ein öliges Dipropionat, das bei der Verseifung quantitativ in die Verbindung vom Schmp. 151° zurückverwandelt wird. *Walton* und *Brownlee* halten, ohne einen Beweis anzugeben, das ölige Dipropionat für ein Gemisch vermutlich von cis- und trans-Isomeren von I (R = $COC_2H_5$). Nach unseren Ergebnissen kann das nicht stimmen. Es müßte bei der Propionylierung neben sterischen Umlagerungen auch eine Verschiebung der Doppelbindung stattgefunden haben. Denn die Gemische der Dipropionate von cis- und trans-3,4-Di-(p-oxyphenyl)-hexen-(3) besitzen ein Eutektikum bei 65° und sind leicht zur Kristallisation zu bringen (vgl. S. 601 und Tabelle S. 598). Verlagerungen der Doppelbindung haben wir aber bei vielen Acylierungsversuchen beim

---

östrol" bezeichnet. Trotzdem dieser Name auch vom „Council for Pharmacy and Medicine of the American Medical Association" als offizieller Name angenommen wurde, bürgerte er sich wahrscheinlich wegen der Länge nicht ein, sondern sowohl in der chemischen als vor allem medizinischen Literatur wird an seiner Stelle immer mehr der kürzere Name Stilböstrol angewandt. Auch wir wollen hier diesem Gebrauch folgen.

[4] *E. C. Dodds, L. Goldberg, W. Lawson* und Sir *R. Robinson*, Nature (London) **141**, 247 (1938). Über den Konfigurationsbeweis vgl. Fußnote 1, bestätigt durch *Giacomello* und *Bianchi*, Gazz. chim. ital. **71**, 667 (1944) und *Carlisle* und *Crowfoot*, J. chem. Soc. London **1941**, 6.

[5] *E. Peteri*, Chem. Zbl. **1943 I**, 399. — *F. Wessely* und Mitarbeiter, Naturwiss. **31**, 417 (1943). — *E. Walton* und *G. Brownlee*, Nature (London) **151**, 305 (1943).

Stilböstrol nicht beobachtet. Die Ergebnisse der englischen Autoren sind aber folgendermaßen leicht zu erklären: der von ihnen $\psi$-Stilböstrol genannte Stoff ist kein Stilbenderivat, sondern identisch mit einer der von uns[6] schon früher beschriebenen und rein dargestellten Verbindungen II (R = H) vom Schmp. 153°. Das zweite geometrische Isomere schmilzt bei 143°. Beide geben ölige Dipropionate, die bei der Verseifung quantitativ die entsprechenden Oxyverbindungen zurückgeben, deren Konstitution durch Ozonisierung ihrer Dimethyläther, bei der Äthyldesoxyanisoin entsteht, sichergestellt wurde.[6] Auch durch das Verhalten gegen Jod kann man die cis-Isomeren von I von den Abkömmlingen von II unterscheiden. Es wurde schon früher[1] gefunden, daß das cis-Dimethylstilben zum Unterschied vom cis-Stilben durch Jod in warmem Benzol nicht umgelagert wird. Die Substitution der beiden Wasserstoffatome durch Alkylreste erhöht die Stabilität der cis-isomeren Stilbene bedeutend. Auch das Dipropionat vom Schmp. 79° ist gegen Jod in Benzol völlig stabil.

Im folgenden sind die durch unsere Versuche sichergestellten sterischen Verhältnisse der in Frage stehenden Verbindungen zusammengestellt; die Zahlen bedeuten die Schmelzpunkte.

Verbindung I.

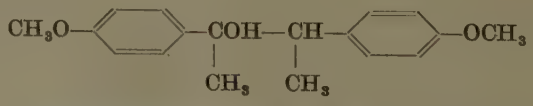
| Geometrische Reihe | Substituent R | | |
|---|---|---|---|
| | H | $CH_3$ | $COC_2H_5$ |
| cis ..... | ? vgl. S. 602 | ? vgl. S. 600 | 79 |
| trans..... | 171 | 124 | 107 |

Verbindung II.

| Geometrische Reihe | Substituent R | | |
|---|---|---|---|
| | H | $CH_3$ | $COC_2H_5$ |
| A..... | 153 | ölig | ölig |
| B..... | 143 | 50 | ölig |

Es ist also in der Reihe des cis-3,4-Di-(p-oxyphenyl)-hexens-(3) bisher nur das Dipropionat rein dargestellt worden. Wie wir weiter unten zeigen werden, dürfte die Darstellung des cis-Dimethyläthers von I (R = $CH_3$) wesentlich leichter sein als die der freien Oxyverbindung.

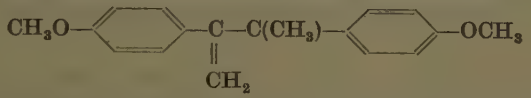
Beim 2,3-Di-(p-oxyphenyl)-buten-(2) III gelang es uns, das cis-Isomere in Form des Dimethyläthers zu fassen. Bei der Dehydratisierung des aus dem Methyldesoxyanisoin durch Einwirkung von $CH_3MgJ$ erhältlichen Carbinols



wurde in der Hauptmenge das schon von *E. C. Dodds*, *R. Robinson* und

[6] *F. Wessely* und Mitarbeiter, Mh. Chem. **73**, 127 (1940).

Mitarbeitern[7] gewonnene trans-2,3-Di-(p-methoxyphenyl)-buten-(2) III (R = $CH_3$) vom Schmp. 131° erhalten. Durch mühevolle Kristallisation der Mutterlaugenprodukte dieser Substanz wurde ein bei 50° schmelzender isomerer Stoff gewonnen, dem nach den Ergebnissen der Ozonisierung, bei der in 80%iger Ausbeute Methyldesoxyanisoin erhalten wurde, die angegebene Konstitution III (R = $CH_3$) zukommen muß. Die nach den Erfahrungen bei der Dehydratisierung des 3,4-Di-(p-methoxyphenyl)-hexanol-(3) zu erwartende strukturisomere Verbindung



konnte nicht nachgewiesen werden. Beweise dafür, daß in dem bei 50° schmelzenden Dimethyläther die cis-Form von III (R = $CH_3$) vorliegt, ergeben sich aus folgenden Beobachtungen:

1. Katalytische Hydrierung mit Pd-Mohr in Eisessig lieferte in zirka 90%iger Ausbeute aus dem bei 131° schmelzenden Dimethyläther III (R = $CH_3$) ein bei 88° schmelzendes 2,3-Di-(p-methoxyphenyl)-butan, das bei 50° schmelzende Isomere von III (R = $CH_3$) hingegen in gleicher Ausbeute ein bei 136° schmelzendes Butanderivat. Nun haben *F. Wessely* und *H. Welleba*[1] festgestellt, daß unter den angewandten Hydrierungsbedingungen überwiegend cis-Addition des Wasserstoffs eintritt; aus dem trans-Stilben entsteht somit das Racemat, aus der cis-Verbindung die Mesoform des entsprechenden Butanderivates.

2. Die durch Entmethylierung des bei 88° schmelzenden Butanderivates entstehende freie Oxyverbindung ließ sich mit $\alpha$-Bromcampher-$\pi$-sulfonsäure in ein optisch-aktives Butan spalten. Es ist also das bei 88° schmelzende 2,3-Di-(p-methoxyphenyl)-butan die Racemform und die Stilbenverbindung vom Schmp. 131°, aus dem erstere Verbindung durch Hydrierung und Entmethylierung entsteht, die trans-Form. Für das Isomere vom Schmp. 50° ist damit die Konfiguration des cis-2,3-Di-(p-methoxyphenyl)-buten-(2) sichergestellt. Damit stimmen auch andere Beobachtungen überein.

3. Genau wie die anderen bisher untersuchten, an den Äthylen-C-Atomen alkylsubstituierten Stilbene ist das bei 50° schmelzende Isomere gegen Jod in Benzol stabil.

4. Liefert das bei 131° schmelzende 2,3-Di-(p-methoxyphenyl)-buten-(2) mit dem 2,3-Di-(p-methoxyphenyl)-butan vom Schmp. 136° Mischkristalle, mit dem isomeren Butan vom Schmp. 80° hingegen eine eutektische Mischung. Nach den Ergebnissen von *F. Wessely* und *H. Welleba*[8] er-

[7] *E. C. Dodds, L. Goldberg, W. Lawson* und Sir *R. Robinson*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. B 127, 140 (1939).

[8] Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 785 (1941).

geben die trans-Stilbenverbindungen Mischkristalle mit den Mesoformen, hingegen Eutektika mit den entsprechenden Racematen (Abb. 1).

5. Entmethylierung lieferte aus den beiden Dimethyläthern der Butane die freien Oxyverbindungen, deren Schmp. für das mesoide 2,3-Di-(p-methoxyphenyl)-butan bei 232°, für das racemoide bei 139° liegt.

Die von *E. Adler, H. v. Euler* und *G. Gie*[9] durchgeführte biologische Prüfung ergab in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, die an den 3,4-Di-(p-methoxyphenyl)-n-hexanen gemacht wurden, bei welchen die mesoide Verbindung sehr viel stärker wirksam ist, daß die bei 232° schmelzende Butanverbindung an der kastrierten Ratte bereits mit 5 bis 10 $\gamma$ wirksam ist. Von dem racemoiden Butan sind noch 100 $\gamma$ unwirksam.

Unsere bisherigen Versuche zeigen den Weg, auf dem man beim 3,4-Di-(p-methoxyphenyl)-hexen-(3) (I, R = $CH_3$) das cis-Isomere wird erhalten können. Bei der Dehydratisierung des 3,4-Di-(p-methoxyphenyl)-hexanol-(3) haben wir bisher die Entstehung eines Gemisches der Isomeren II (R = $CH_3$) neben der trans-Form von I (R = $CH_3$) nachgewiesen. Aber auch die cis-Form muß in dem rohen Dehydratisierungsprodukt enthalten sein, deren Anreicherung auf folgende Weise möglich sein muß: Behandlung mit Jod lagert die Isomeren II (R = $CH_3$) in die trans-Form von I (R = $CH_3$) um, die schwer löslich und daher leicht abtrennbar ist. In den anfallenden Mutterlaugen muß sich das cis-Isomere von I (R = $CH_3$) anreichern.

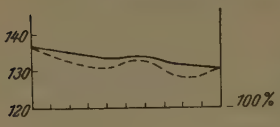


Abb. 1.

Die Reindarstellung des cis-3,4-Di-(p-oxyphenyl)-hexen-(2) wird aber viel größere Schwierigkeiten bereiten, da diese Verbindung nach allen bisherigen Erfahrungen sehr instabil ist. Dies zeigte sich bei den Versuchen, sie aus ihrem Dipropionat durch Verseifung zu gewinnen.

In einer vorläufigen Mitteilung haben wir[5] einige Beobachtungen bei der Gewinnung des Dipropionates vom cis-3,4-Di-(p-oxyphenyl)-hexen-(3) und Reaktionen mit diesem Stoff mitgeteilt. Im folgenden berichten wir ausführlicher über:

1. die Einwirkung von Propionsäureanhydrid auf das Stilböstrol,
2. Versuche, das cis-Dipropionat rein darzustellen und
3. die Verseifung dieser Verbindung.

Zu 1. Wir stimmen mit *Peteri*[5] überein, daß weder das cis- noch das trans-Dipropionat von I (R = H) beim Behandeln mit Pyridin oder Essigsäureanhydrid allein oder im Gemisch in der Kälte oder Wärme eine Umlagerung in das geometrisch Isomere erleidet. Will man also das cis-Propionat erhalten, dann muß man:

[9] Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A **18**, 1 (1944). — Vgl. auch *H. v. Euler* und *E. Adler*, Chem. Abstr. **39**, 1638 (1945).

a) Bedingungen suchen, unter welchen das trans-Dipropionat in das cis-Isomere umgelagert wird. Dies tritt z. B. nach unseren Versuchen bis zu einem bestimmten Betrag beim Belichten einer Lösung der trans-Verbindung mit UV-Licht ein.

b) Man geht vom Stilböstrol aus und lagert entweder dieses bis zu einem bestimmten Betrag in das cis-Isomere um, das dann acyliert wird, oder man kann auch so arbeiten, daß Umlagerung und Acylierung nicht getrennt durchgeführt werden. Es ist dann nur darauf zu achten, daß die Bedingungen derartige sind, daß die Acylierungsgeschwindigkeit gegen die der Umlagerung nicht zu groß ist, da man sonst nur das trans-Dipropionat erhalten würde. Wir haben vor allem auf diese zuletzt erwähnte Weise gearbeitet. Die Tabelle 1 (vgl. S. 609) enthält die Ergebnisse.

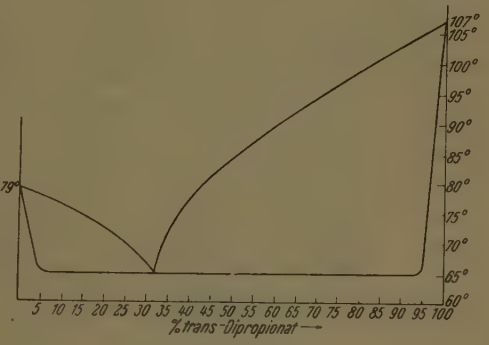



Abb. 2.

Arbeitet man (Vers. 8) mit Propionsäureanhydrid und Pyridin bei 25°, so erhält man in quantitativer Ausbeute das trans-Dipropionat. Die Menge an cis-Dipropionat steigt mit der Erhöhung der Temperatur (Vers. 5, 6, 7). Mit Propionsäureanhydrid allein erhielten wir auch bei 25° (Vers. 4) eine beträchtliche Ausbeute an cis-Propionat. Die besten Ausbeuten an diesem Produkt erhielten wir bei der Einwirkung des Anhydrids allein bei höherer Temperatur (Vers. 1 bis 3); sie überschritten aber nie 30%. Die nähere Versuchsanordnung ist im experimentellen Teil angegeben. Die Ausbeuten an cis-Propionat wurden durch thermische Analyse bestimmt. Die Abb. 2 gibt das nach *Rheinboldt* aufgenommene Schmelzpunktsdiagramm wieder.

Zu 2. Leider ist es bisher noch nicht gelungen, eine befriedigende Methode zur Reindarstellung des cis-Propionates auszuarbeiten. Die chromatographische Methode, die nach *Zechmeister*[10] zur Trennung von geometrischen Isomeren brauchbar ist, versagte bisher. Auch Verteilungsversuche führten zu keinem Erfolg. Wir blieben auf die mühevolle fraktionierte Kristallisation angewiesen. Die beiden Dipropionate unterscheiden sich schon makroskopisch erkennbar durch ihre Kristallform, so daß unter Umständen auch durch Auslesen die Gewinnung reinster Präparate in kleineren Mengen möglich ist.

[10] *L. Zechmeister* und *W. H. McNeely*, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1919 (1942).

Zu 3. Von *Peteri, Walton* und *Brownlee* wurde angegeben,[5] daß alkalische Verseifung des cis-Dipropionates nur reines Stilböstrol liefert. Auch wir haben dies bei unseren ersten Versuchen beobachtet, aber andere mildere Bedingungen, z. B. Verseifung mit alkoholischem Ammoniak

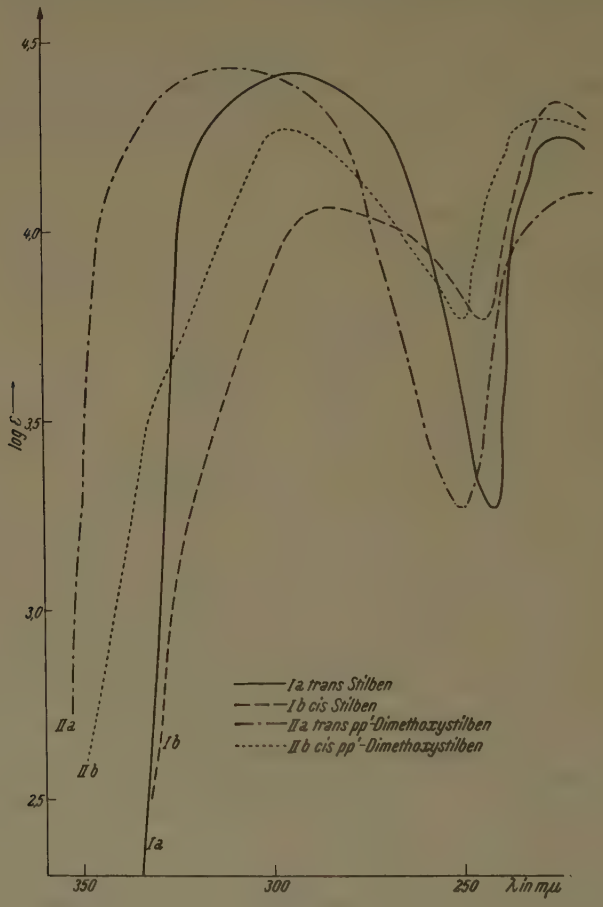



Abb. 3.

bei Zimmertemperatur erlaubten die Gewinnung von Präparaten, die zweifellos hauptsächlich aus dem cis-3,4-Di-(p-oxyphenyl)-hexen-(3) bestehen. Nur die sehr große Labilität dieser Verbindung erschwert die Gewinnung völlig reiner Präparate. Das reine cis-Isomere von I (R = H) dürfte einen Schmp. gegen 110° besitzen; dabei tritt aber schon Umlagerung in das Stilböstrol ein. Auch Umlösen z. B. aus Benzol führt zur Umwandlung. Daß in den von uns erhaltenen rohen Verseifungs-

produkten das cis-Isomere von I (R = H) enthalten ist, folgt aus der Untersuchung der Propionate, die durch Einwirkung von Propionsäureanhydrid und Pyridin bei 25° auf das rohe Verseifungsprodukt erhalten wurden. Unter den von uns bisher eingehaltenen Bedingungen wurden Präparate mit einem Gehalt von zirka 80% der cis-Form von I ($R = OC \cdot C_2H_5$) erhalten.

Zur Beantwortung einiger Fragen, auf die wir in anderen Arbeiten näher eingehen werden, und zur Ergänzung der in dieser Arbeit behandelten sterischen Fragen haben wir auch die UV-Absorption verschiedener Stilbene untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abb. 3 bis 7 enthalten. Von den untersuchten Verbindungen wurde eine Anzahl schon von anderen Forschern[11] gemessen. Von östrogenen Stilbenen ist unseres Wissens bisher nur das Stilböstrol von *U. V. Solmssen*[12] untersucht worden. Er fand dessen UV-Absorption sehr ähnlich der des Diäthylstilbens. Aus unseren Messungen ergeben sich folgende allgemeine Folgerungen:

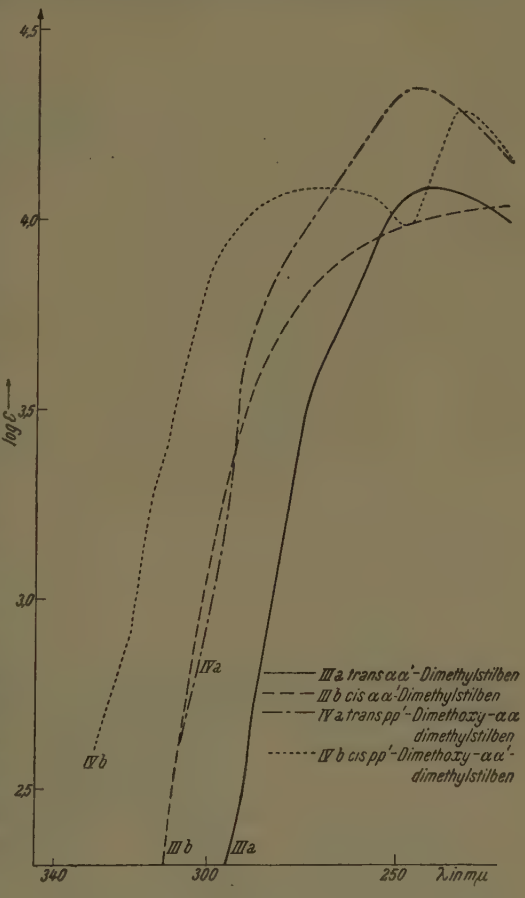



Abb. 4.

1. Bei Stilbenverbindungen, die an den Äthylenkohlenstoff-Atomen durch Alkylreste substituiert sind, zeigt sich in der UV-Absorption ein charakteristischer Unterschied gegen die der entsprechenden unsubstituierten Verbindungen.

---

[11] Stilben, Isostilben: *Smakula* und *Wassermann*, Z. physik. Chem., Abt. A **155**, 353 (1931); Dimethylstilben: *Ramart-Lucas*, Bull. Soc. chim. France **45**, 718, 726 (1929).

[12] J. Amer. chem. Soc. **65**, 2370 (1943).

a) Die Absorption wird gegen das Kurzwellige verschoben; die langwellige Absorptionsbande des Stilbens verschwindet.

b) Die cis-Verbindung absorbiert jeweils langwelliger, wenn auch der Extinktionswert des Maximums der trans-Verbindung höher sein kann.

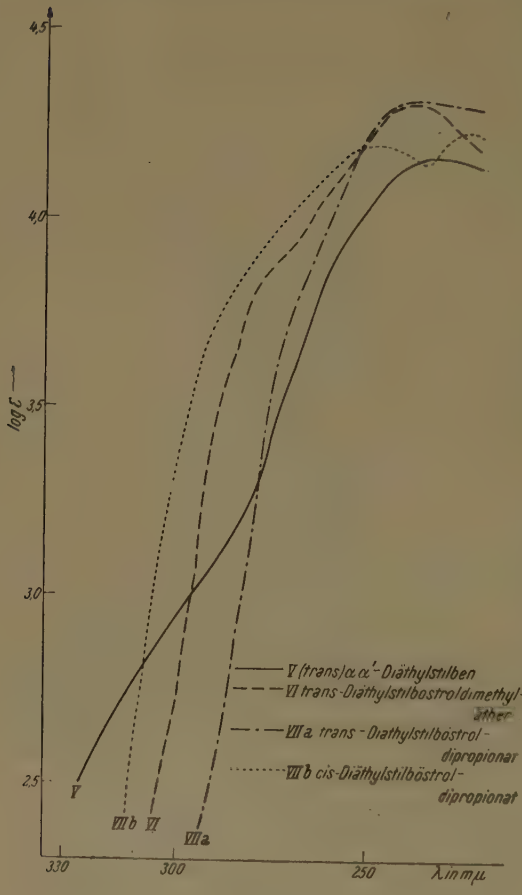



Abb. 5.

2. Durch die Messung der UV-Absorption ist für ein Paar geometrisch isomerer Stilbene die Zuordnung zur cis- oder trans-Form exakt möglich.

Wie aus Abb. 5, Kurve VIIa und b, hervorgeht, sind auch die Spektren der beiden Dipropionate vom Schmp. 106° und 79° im Einklang mit der von uns geforderten Struktur.

Abb. 6 gibt in Kurve VIIIc und IXc die UV-Absorption der Verbindungen II ($R = CH_3$) wieder. Sie ist deutlich verschieden von der des Dimethyläthers des Stilböstrols (Abb. 5, Kurve VI). Es ist aber unmöglich, gegenwärtig auf Grund des Absorptionsspektrums die Verbindungen vom Schmp. 143° und 153° auf die beiden möglichen geometrischen Formeln aufzuteilen. Die Kurven VIIIa und IXa entsprechen den Verbindungen II ($R = H$). Man sieht, daß Verätherung der beiden phenolischen OH-Gruppen ohne wesentlichen Einfluß auf die Absorption ist. Ein solcher ist aber bei den beiden Dipropionaten zu erkennen (Abb. 6, Kurve VIIIb und IXb). Neben einer Verschiebung der Absorption nach kürzeren Wellenlängen (ähnliches ist beim Stilböstroldimethyläther bzw. bei dessen Dipropionat zu erkennen, vgl. Abb. 5) verschwindet das längerwellige Absorptionsband. Im Typus ähneln die Kurven denen der Abb. 5, VIIa und b,

nur liegt die Absorption der Dipropionate der Verbindungen II ($R = OC \cdot C_2H_5$) kurzwelliger als die von I ($R = OC \cdot C_2H_5$).

In Abb. 7 sind die Absorptionskurven zweier Stilbene X und XI enthalten, die sich vom Dimethyläther des Stilböstrols dadurch unter-

Abb. 6.

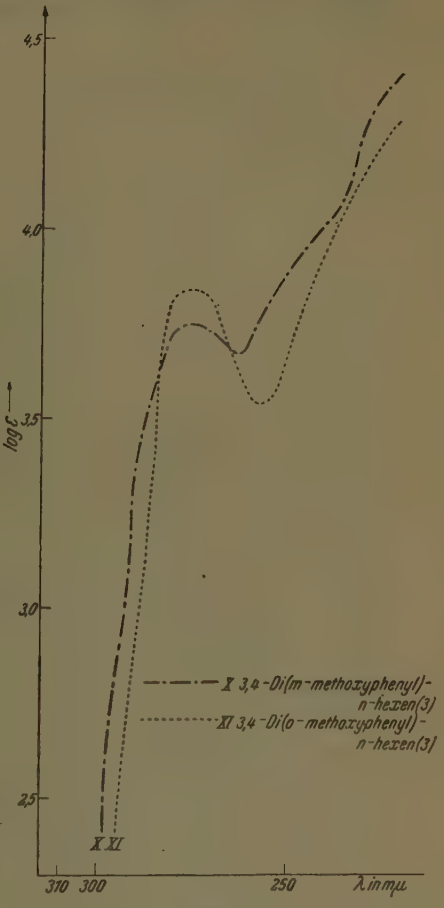



Abb. 7.

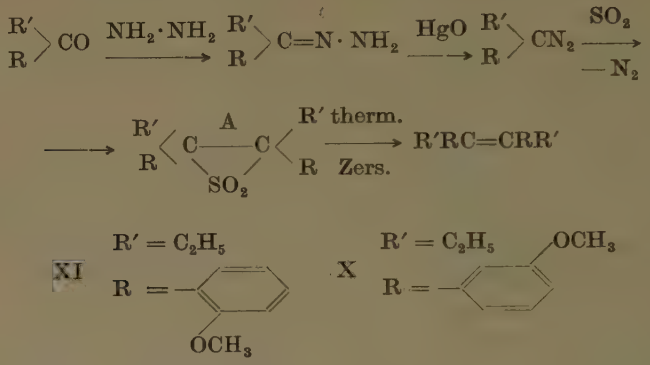
scheiden, daß sie die beiden $OCH_3$-Gruppen in o,o'- bzw. m,m'-Stellung enthalten. Sie ähneln in ihrem Habitus mehr den Absorptionskurven der Verbindungen II ($R = CH_3$).

Das Stilben XI = 3,4-Di-(o-methoxyphenyl)-n-hexen-(3) und X = 3,4-Di-(m-methoxyphenyl)-n-hexen-(3) sind bereits in der Literatur beschrieben, XI von *Dodds* und Mitarb.,[13] X von *Linnel* und *Sharma*.[14]

[13] *E. C. Dodds, L. Goldberg, E. J. Grünfeld, W. Lawson, C. M. Soffer* jun. und Sir *R. Robinson*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. B **132**, 83 (1944).

[14] Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **14**, 259 (1941).

Beide Verbindungen wurden von uns auf einem anderen Wege gewonnen, der zum ersten Male von *v. Varga* und *Kovacs*[15] mit Erfolg bei der Darstellung des Stilböstrols beschritten wurde. Er beruht auf der thermischen Zersetzung der Sulfone A und wird durch folgende Formelreihe wiedergegeben:



XI



X



Vom o-Methoxy- bzw. m-Methoxy-propiophenon ausgehend, wurden auf dem angegebenen Wege die Verbindungen X und XI erhalten. Die Angaben von *Dodds* und Mitarb. können wir bestätigen, hingegen gelang es uns auch, die Verbindung X und das entsprechende freie Phenol kristallisiert zu erhalten, das bisher nur als Glas beschrieben war. Wir haben ebenso wie die früheren Forscher nur ein geometrisches Isomeres der Stilbene XI und X, vermutlich die trans-Form, erhalten. Die biologische Aktivität der freien Phenole ist bereits als gering beschrieben worden und wurde von uns nicht weiter geprüft. Das früher beschriebene, von den anderen Stilbenen etwas abweichende UV-Absorptionsspektrum und das besonders bei der Verbindung XI eigentümliche Verhalten bei der katalytischen Hydrierung machte einen Konstitutionsbeweis nötig, den wir für diese Verbindung durch Ozonisation führten. Wir erhielten dabei aus XI o-Methoxy-propiophenon, das wir in Form seines Semicarbazons isolierten. Wie schon erwähnt, beobachteten wir an dem Stilben XI bei der katalytischen Hydrierung ein eigentümliches Verhalten, das uns mitteilenswert erscheint, da Ähnliches unseres Wissens bisher nicht beobachtet wurde. Die eben erwähnte Verbindung läßt sich mit Pd-Mohr in Eisessig bei Zimmertemperatur nicht hydrieren. An diesem Verhalten sind nicht die beiden o-ständigen Methoxygruppen und auch nicht allein die beiden an den Äthylen-C-Atomen gebundenen Äthylgruppen schuld — sowohl o,o'-Dimethoxystilben als auch Diäthylstilben sind unter den angegebenen Bedingungen leicht hydrierbar —, sondern die Wechselwirkung dieser beiden Substituenten. Die Wider-

[15] Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 794 (1942).

standsfähigkeit von XI gegen die katalytische Hydrierung war nicht zu erwarten und ist auch nicht erklärt, wenn man sie dem häufig vagen Begriff der „sterischen Hinderung" subsumiert.

## Experimenteller Teil.

### I. Messung der UV-Absorption.

Die für diese Versuche benötigten Substanzen standen entweder von älteren Arbeiten her zur Verfügung oder es wird ihre Darstellung weiter unten beschrieben. Als Lösungsmittel wurde entweder Cyclohexan oder reinstes Äthanol verwendet.

### II. 2,3-Di-(p-methoxyphenyl)-buten-(2).

Bis zur Stufe des *2,3-Di-(p-methoxyphenyl)-butanol-(2)* sind wir im wesentlichen den Angaben der englischen Forscher[7] gefolgt. Eine Trennung dieser Verbindung in die beiden Racemate haben wir nicht versucht. Es wurde mit dem Rohprodukt gearbeitet, das einen Schmp. von 87 bis 89° zeigte.

Zur *Wasserabspaltung* wurden 40 g des obigen Carbinols (1 Mol) in 90 ml von auf — 5° gekühltem trockenem $CHCl_3$ gelöst und mit 38 g $PBr_3$ (1 Mol) in 50 ml des gleichen Lösungsmittels versetzt. Nach dem Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur wurde wieder auf 0° abgekühlt und in eisgekühlten Alkohol gegossen. Diese Lösung versetzte man mit Wasser und trennte die Chloroformschicht ab, die nach dem Waschen mit Wasser und verd. $Na_2CO_3$-Lösung über $CaCl_2$ getrocknet wurde. Nach dem Abdampfen des $CHCl_3$ im Vakuum blieb ein hochviskoses, dunkelgefärbtes Öl zurück, aus dem das *trans-Isomere des 2,3-Di-(p-methoxyphenyl)-buten-(2)*, Schmp. 131°, durch Kristallisation aus Äthanol leicht zu gewinnen ist. Das *cis-Isomere* läßt sich nur durch mühevolle fraktionierte Kristallisation der anfallenden Mutterlaugenprodukte aus Äthanol, Äther und Petroläther rein mit einem Schmp. von 50° isolieren.

$C_{18}H_{20}O_2$ — Ber. C 80,56, H 7,51, $OCH_3$ 23,31
Gef. C 80,43, H 7,45, $OCH_3$ 23,05

Zur *Ozonisierung* wurden 50 mg des *cis-Isomeren* in 8 ml trockenen $CHCl_3$ gelöst und bei 0° 4 Mol Ozon (4%iges) eingeleitet. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielten wir ein Öl, das bei 0,5 Torr und 80 bis 90° (Badtemp.) überging und dann kristallin erstarrte. Nach Schmp. und Mischschmp. erwies es sich als p-Methoxy-propiophenon. Auch das dargestellte Semicarbazon vom Schmp. 197° war mit einem synthetischen Präparat identisch. Bei den Ozonisierungsversuchen eines rohen Dehydratisierungsproduktes des obigen Butanols konnten wir nie Formaldehyd als Spaltprodukt finden. Es kann also unter den Dehydratisierungsprodukten *2,3-Di-(p-methoxyphenyl)-buten-(1) nicht enthalten sein.*

*Hydrierung* des cis-Isomeren mit Pd-Mohr in Eisessig ergab den für eine Doppelbindung berechneten Wasserstoffverbrauch und lieferte in 85%iger Ausbeute das bei 136° (Sintern ab 134,5°) schmelzende *mesoide 2,3-Di-(p-methoxyphenyl)-butan.* Es stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von *E. Adler, H. v. Euler* und *G. Gie*[8] auf anderem Wege dargestellten Stoff überein. Das racemoide Butanderivat entsteht aus dem trans-2,3-Di-(p-methoxyphenyl)-buten-(2) und schmilzt den Angaben[7] entsprechend bei 88° (Sintern ab 86°).

Für den *Umlagerungsversuch mit Jod* wurden 20 mg des cis-Isomeren in 3 ml trockenem $CHCl_3$, dem 1,5 mg Jod zugesetzt wurden, 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 15stündigem Stehen bei Zimmertemperatur nahm man mit Äther auf, der nach dem Waschen mit $Na_2S_2O_3$-Lösung und 1 n NaOH im Vakuum verdampft wurde. Aus Alkohol erhielten wir 19 mg eines Kristallisates, das nach seinem Schmp. 50° unverändertes cis-Isomeres darstellte.

### III. 2,3-Di-(p-oxyphenyl)-butan.

Durch Entmethylierung der beiden isomeren Butane mit Grignardreagens wurden die freien Phenole erhalten, deren Schmp. den Literaturangaben[9] entsprechend bei 233° und 139° lagen.

*Zur Spaltung in die optischen Antipoden* wurden 0,14 g der bei 139° schmelzenden Verbindung mit 0,5 g $\alpha$-Bromcampher-$\pi$-sulfosäurechlorid in 1,5 ml Pyridin $4^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in einen in Alkohol schwer- und leichtlöslichen Anteil getrennt. Nach der Verseifung dieser beiden Fraktionen zeigten die erhaltenen Produkte, die wir wegen der geringen uns zur Verfügung stehenden Mengen nicht weiter reinigten, deutliche optische Aktivität.

### IV. Einwirkung von Propionsäureanhydrid auf Stilböstrol.

Das reinste Pyridin des Handels war über BaO, das Stilböstrol im Vakuum bei 100° getrocknet und das Propionsäureanhydrid durch Destillation gereinigt. Stilböstrol und Propionsäureanhydrid gelangten in einem molaren Verhältnis 1 : 8 zur Anwendung, von Pyridin wurde die 18fache Gewichtsmenge des Stilböstrols eingesetzt. Zur Feststellung des Umsetzungsgrades und zur Bestimmung des Mengenverhältnisses an cis- und trans-Dipropionat (I, R = $C_2H_5CO$) wurde folgendermaßen verfahren:

Um eine raschere Verseifung des Anhydrides zu erreichen, wurde, wenn ohne Pyridin gearbeitet worden war, dieses nachträglich zum Acylierungsgemisch zugesetzt (100 ccm auf 1 g Stilböstrol) und dann in viel Wasser gegossen. Bei gutem Rühren schied sich bald das Dipropionat kristallisiert aus; ohne abzufiltrieren wurde die aus dem über-

schüssigen Anhydrid gebildete Propionsäure titriert (Bestimmung des Umsetzungsgrades). Dann wurde bis zur mineralsauren Reaktion mit HCl (1 : 1) versetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wuschen wir mit verd. HCl und NaOH und trockneten über $Na_2SO_4$. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand bei 0,1 Torr und 150

Tabelle 1.

| Nr. der Versuche | Temperatur °C | Dauer in Stunden | Reaktionsteilnehmer und andere Bedingungen | Fp. °C | trans-Dipropionat % | Gesamtumsatz % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 100 | $2^3/_4$ | [17], [18] | 94,5 | 70 | 100 |
| 2 | 80 | $6^1/_2$ | [17], [18] | 94,5 | 70 | 100 |
| 3 | 50 | 50 | [17], [18] | 94 | 70 | 100 |
| 4 | 25 | 480 | [17], [18] | 97 | 76 | 100 |
| 5 | 100 | 3 | zur Lösung von [17] in [19] bei 100° wurde [18] von zirka 70° zugesetzt | 98 | 77,5 | 100 |
| 6 | 100 | $2^1/_2$ | zur Lösung von [17] in [19] bei 100° wurde [18] von zirka 110° zugesetzt | 102 | 86 | 100 |
| 7 | 114 | 3 | zur Lösung von [17] in [19] bei 114° wurde [18] ganz langsam zugetropft | 100,5 | 82,5 | 100 |
| 8 | 25 | 15 | [17] in [19] gelöst, [18] zugesetzt | 106 | 100 | 100 |
| 9 | 135 | 2 | zur Lösung von [17] in Dekalin bei 135° wurde [18] ganz langsam zugetropft | 95 | 70 | 100 |
| 10 | 80 | 2 | zur Lösung von [17] in [19] wurde bei 80° unter UV-Licht-Einwirkung [18] langsam zugetropft | 98 | 78 | 100 |
| 11 | 25 | $6^1/_2$ | zur Lösung von [17] in [19] wurde bei 25° unter UV-Licht-Einwirkung [18] langsam zugetropft | 102 | 86 | 100 |
| 12 | 100 | $1^1/_2$ | 80,3% trans- und 19,7% cis-Dipropionat und [18] | 98,5 | 79 | 100 |

[17] = trans-Diäthylstilböstrol.
[18] = Propionsäureanhydrid.
[19] = Pyridin.

bis 170° destilliert und von der durch inniges Verreiben homogenisierten Substanz nach *Rheinboldt*[16] der Schmp. bestimmt. So wurden die Zahlen der Tabelle 1 erhalten.

## V. Reindarstellung und Versuche mit dem Dipropionat des cis-3,4-Di-(p-oxyphenyl)-n-hexen-(2).

Zur Gewinnung größerer Mengen des cis-Dipropionates wurde Stilböstrol mit Propionsäureanhydrid auf dem Wasserbad erhitzt. Entsprechende Versuche zeigten, daß die Umsetzung schon nach 10 Min. zu 90% beendet ist. Nach der üblichen, oben beschriebenen Aufarbeitung (die Destillation unterblieb) wurde das Rohprodukt einer fraktionierten Kristallisation unterworfen. Mit Methanol und Äthanol als Lösungsmittel gelingt es leicht, das trans-Dipropionat rein zu erhalten. In den Mutterlaugen dieses Stoffes ist das cis-Isomere enthalten, das nicht allzu schwer bis auf einen Reinheitsgrad von 90% zu bringen ist. Die Abtrennung der letzten Reste des trans-Produktes macht aber unverhältnismäßig große Schwierigkeiten. Die chromatographische Trennung an $Al_2O_3$ verlief nicht sehr befriedigend, und auch Versuche, durch Verteilung der beiden Dipropionate zwischen nicht mischbaren Lösungsmitteln eine Trennung herbeizuführen, ergaben ein nicht völlig reines cis-Propionat. Um reinste Präparate zu erhalten, mußten wir zum mechanischen Auslesen der verschieden ausgebildeten Kristalle des cis-Dipropionates (prismatische) und trans-Dipropionates (dünne, plättchenförmige) greifen. Die reinsten Präparate des cis-Propionates schmelzen bei 79° (Sintern ab 78°); sie geben die erwarteten Analysenresultate.

*Umlagerungsversuch.* Mit 5 mg Jod in 12 ml Benzol 4 Stunden zum Sieden erhitzt, wurde von 50 mg der cis-Verbindung praktisch die gesamte Menge unverändert zurückgewonnen. Auch Erhitzen der Substanz mit Jod in Nitrobenzol während $^1/_4$ Stunde ergab nur eine sehr geringe Umwandlung. Das gleiche fanden wir, als die reine Substanz $1^1/_4$ Stunden auf 180° erhitzt wurde.

*Ozonisierung.* Bei der in der üblichen Weise durchgeführten Reaktion wurde als Reaktionsprodukt das Propionat des p-Oxypropiophenons vom Schmp. 63° (Sintern ab 61°) erhalten, dessen Identität durch eine Mischprobe bewiesen wurde.

*Hydrierung.* 0,1 g Substanz nahmen in 20 ml Eisessig mit 40 mg Palladiummohr bei Zimmertemperatur rasch die berechnete Menge Wasserstoff (6,4 ml) auf. Eine weitere Aufnahme trat nicht ein. In der üblichen Weise aufgearbeitet, wurde das Reaktionsprodukt einer alkalischen Verseifung unterworfen und so eine Substanz erhalten, die sich nach Schmp. und Mischschmp. mit dem Hexöstrol = meso-3,4-Di-(p-oxyphenyl)-n-hexan als identisch erwies. Ausbeute 85%.

*Verseifungsversuche.* a) In der Wärme erhielten wir aus dem cis-Dipropionat nur Stilböstrol. Für viele Versuche sei der folgende ange-

[16] J. prakt. Chem. **111**, 242 (1925).

führt: 0,1 g Subst. wurde mit 2,5 ml 1 n NaOH und so viel Methanol, als zur Lösung in der Hitze erforderlich war, auf dem Wasserbade erhitzt. Nachher wurde der Alkohol im Vakuum verdampft und die alkalische Lösung mit $CO_2$ gesättigt. Ohne weitere Reinigung erwies sich das Reaktionsprodukt als reines Stilböstrol. Die Einwirkung von Propionsäureanhydrid und Pyridin bei 25° auf das Reaktionsprodukt ergab reines trans-Dipropionat.

Auch die Verseifung des cis-Dipropionates mit alkoholischem Ammoniak bei Wasserbadtemperatur ergab nur Stilböstrol.

b) Zur schonenderen Verseifung wurde deshalb mit alkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur gearbeitet. Als Beispiel sei der folgende Versuch beschrieben: 0,1 g Subst. wurde mit 20 ml alkoholischem Ammoniak (bei 0° ges.) versetzt und 16 Stunden im Dunkeln stehen gelassen. Das Lösungsmittel wurde bei maximal 30 bis 40° Badtemperatur verdampft und der Rückstand mit wenig Wasser gewaschen.

Ein Teil dieses Rohproduktes wurde sofort mit Propionsäureanhydrid und Pyridin behandelt und wie üblich aufgearbeitet. Ohne weitere Reinigung schmolz das Dipropionat bei 69° (ab 65° Sintern). Das rohe Verseifungsprodukt enthielt also schon zirka 35% Stilböstrol.

Mit einem anderen Teil des rohen Verseifungsproduktes wurden im Kofler-Apparat Schmelzpunktsbestimmungen ausgeführt. Bei 100° beobachtete man starkes Sintern und bei 116° war fast völlig klare Schmelze erreicht. Nur wenige Kristalle waren noch nicht geschmolzen. Aus der Schmelze wachsen zwischen 120 und 135° lange Kristalle, die erst bei 171° schmelzen. Versuche, durch Kristallisation aus dem rohen Verseifungsprodukt reines cis-3,4-Di-(p-oxyphenyl)-n-hexen-(3) zu erhalten, führten noch zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis, da schon beim Umlösen aus Alkohol-Wasser oder Benzol eine sterische Umlagerung eintritt. Soweit unsere bisherigen Erfahrungen reichen, besitzt die cis-Form von I (R = H) die größere Löslichkeit.

Es wurde noch ein Vorversuch zur Gewinnung der cis-Verbindung von I ($R = CH_3$) gemacht. Dazu wurden 0,2 g cis-Dipropionat mit einem großen Überschuß von Dimethylsulfat versetzt und 25%ige NaOH derart zugegeben, daß die Lösung erst gegen Beendigung der Reaktion alkalisch reagierte und die Temperatur 50° nicht überschritt. Entsprechend aufgearbeitet, erhielten wir Kristalle, die ab 85° sinterten und bei 90° klar geschmolzen waren. Diese Substanz ist sicherlich nicht rein; sie besteht aber sehr wahrscheinlich zum Großteil aus der gewünschten Verbindung.

### VI. 3,4-Di-(m-oxyphenyl)-n-hexen-(3).

Zur Darstellung des *m-Nitro-propiophenons* wurden die Angaben von *Hartung* und *Munch*[20] eingehalten.

Die Reduktion zum *m-Amino-propiophenon* führten wir katalytisch durch. Mit Pt-Mohr in Benzol bleibt die Wasserstoffaufnahme nach 3 Molen stehen. Mit Raney-Nickel tritt neben der Reduktion der Nitrogruppe auch eine solche der CO-Gruppe ein. Es lassen sich aber Bedingungen finden, unter welchen diese unerwünschte Reaktion nur in sehr geringem Ausmaß eintritt. Alkohol als Lösungsmittel oder als Zusatz zu dem sonst verwendeten Benzol begünstigt die Reduktion der CO-Gruppe. Man muß also in Benzol allein arbeiten. In diesem Lösungsmittel verläuft die Reaktion anfangs sehr rasch, um sich später sehr zu verlangsamen. Manchmal bleibt die Wasserstoffaufnahme schon vor 3 Molen stehen. Vielleicht ist dies auf die Wirkung des bei der Reaktion entstehenden Wassers, das den Katalysator verklumpt, zurückzuführen. Sehr starkes Schütteln ist zur Vermeidung des genannten Übelstandes wesentlich.

1,06 g m-Nitro-propiophenon wurden mit frisch bereitetem, mit Benzol gewaschenem Ni-Katalysator in 50 ml Benzol mit Wasserstoff geschüttelt. Nachdem 3 Mole Wasserstoff aufgenommen worden waren, filtrierte man den Katalysator ab und leitete in die Benzollösung trockenes HCl-Gas ein. Das ausgefallene Chlorhydrat wurde aus einem Gemisch von Alkohol und Äther umkristallisiert. Es sublimiert bei 155° und zersetzt sich im Kofler-Apparat bei 175°. In der Literatur ist ein Schmp. von 202° angegeben.[20]

$C_9H_{12}ONCl$ Ber. C 58,38, H 6,49. Gef. C 58,12, H 6,59.

Beim Stehen an der Luft zersetzt sich das Chlorhydrat unter Rotfärbung. Beim Einsatz größerer Mengen von m-Nitro-propiophenon kam es öfters vor, daß das Chlorhydrat nicht kristallisierte. Es wurde deshalb meist mit dem rohen Amin, wie es bei der Reduktion mit Wasserstoff und Ni anfällt, gearbeitet. In diesem Rohprodukt ist noch das *l-(m-Aminophenyl)-propanol-1* enthalten, das aber in kleinen Mengen bei den weiteren Umsetzungen nicht stört. Nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther liegt der Schmp. bei 71° (Sintern ab 69,5°).

$C_9H_{13}ON$ Ber. C 71,52, H 8,67. Gef. C 71,66, H 8,75.

Der Konstitutionsbeweis für diesen Stoff ergibt sich aus seiner Überführbarkeit in das bekannte l-(m-Oxyphenyl)-propanol-1 vom Schmp. 107,5°.

Zur Darstellung des *m-Oxy-propiophenons* wurden 0,5 g des Amins in eine heiße Mischung von 14 ml $H_2O$ und 7 ml 25%iger $H_2SO_4$ eingetragen und in die klare Lösung eine heiße Lösung von 0,25 g $NaNO_2$ zufließen gelassen. Nach dem raschen Abkühlen wurde ausgeäthert. Als Rohprodukt wurden 71% der berechneten Menge erhalten. Nach Destillation bei 0,05 Torr und 150° (Badtemperatur) wurde noch aus Wasser umgelöst und so Kristalle vom Schmp. 78° erhalten.

$C_9H_{10}O_2$ Ber. C 72,0, H 6,7. Gef. C 72,12, H 6,9.

Geht man vom rohen, nicht weiter gereinigten m-Amino-propiophenon

[20] J. Amer. chem. Soc. **51**, 2571 (1929); **53**, 4149 (1931).

aus, so erhält man als Nebenprodukt das oben erwähnte m-Oxyphenylpropanol.

Das m-Oxy-propiophenon wurde nach *Bernstein* und *Wallis*[21] in das *m-Methoxy-propiophenon* überführt, dessen *Hydrazon* nach *v. Varga* und *Kovacs*[15] dargestellt wurde. Es ist eine unbeständige Verbindung, die möglichst rasch weiter verarbeitet wurde.

Bei der Darstellung des *3,4-Di-(m-methoxyphenyl)-n-hexen-(3)* hielten wir uns ebenfalls an die Angaben der zuletzt genannten Autoren. Die petrolätherische Lösung des Hydrazons ergab bei der Oxydation mit HgO eine dunkelrotviolette Lösung des Azomethylens, die beim Einleiten von $SO_2$ unter Stickstoffentwicklung eine blaßgelbe Farbe annimmt. Das gebildete Sulfon, ein bald erstarrendes Öl, wurde nicht isoliert, sondern der Petroläther unter schwachem Erwärmen entfernt und der gesamte Rückstand thermisch bei 105° zersetzt. Das Reaktionsprodukt lieferte nach der Destillation bei 0,8 Torr und 200° Badtemperatur und Kristallisation aus Äthanol in 42%iger Ausbeute ein kristallisiertes Produkt vom Schmp. 74 bis 78°. Völlig rein schmilzt der Stoff bei 79 bis 80°.

$C_{20}H_{24}O_2$ Ber. C 81,09, H 8,17, $OCH_3$ 20,94,
Gef. C 81,1, H 8,55, $OCH_3$ 20,47.

Nach gründlicher Reinigung ließ sich das Stilben mit Pd in Eisessig glatt unter Aufnahme eines Mol Wasserstoff zur gesättigten Verbindung, die ölig ist und nicht weiter untersucht wurde, hydrieren.

Vermutlich ist die oben beschriebene Stilbenverbindung vom Schmp. 79 bis 80° die trans-Form. Wir haben keine Versuche gemacht, unter den Reaktionsprodukten die cis-Form aufzufinden.

Das *3,4-Di-(m-oxyphenyl)-n-hexen-(3)* wurde aus dem oben beschriebenen Dimethyläther durch Entmethylierung mit $CH_3MgJ$ gewonnen. Nach der Reinigung des Rohproduktes durch Sublimation und nachfolgende Kristallisation aus Eisessig-Wasser und Benzol schmolzen die Kristalle bei 188°.

$C_{18}H_{20}O_2$ Ber. C 80,59, H 7,46. Gef. C 80,63, H 7,52.

Das *Diacetat* schmilzt bei 85,5°.

## VII. 3,4-Di-(o-oxyphenyl)-n-hexen-(3).

Vom o-Oxy-propiophenon ausgehend, haben wir uns bei der Darstellung des *3,4-Di-(o-methoxyphenyl)-n-hexen-(3)* an die bei der Darstellung der entsprechenden meta-Verbindung angewandten Bedingungen gehalten. Das Rohsulfon wurde langsam auf 115° und dann rasch bis 125° erhitzt. Dann war die Zersetzung vollständig. Die ätherlöslichen

[21] J. Amer. chem. Soc. **62**, 2871 (1940).

Anteile wurden bei 0,01 Torr bis zu einer Badtemperatur von 230° aufgefangen und das Destillat dann aus Alkohol umgelöst. Der Schmp. lag entsprechend den Angaben bei 115°.

*Versuche, diesen Stoff zu hydrieren,* schlugen bei Verwendung von Pd-Mohr und Eisessig fehl. Wir haben sorgfältig gereinigte Präparate verwendet, die sicher von jedem Katalysatorgift frei waren. Denn einem Hydrierungsansatz, bei dem kein Wasserstoff aufgenommen worden war, zugesetztes Stilböstrol wurde rasch unter Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff hydriert.

Die *Ozonisierung* des von uns erhaltenen Stilbens vom Schmp. 115°, die in $CHCl_3$ wie gewöhnlich ausgeführt und in der üblichen Weise aufgearbeitet wurde, ergab neben unverändertem Ausgangsmaterial ein helles Öl, das bei 0,05 Torr und 80° Badtemperatur überging. Mit Semicarbazid entstand ein Semicarbazon, das mit einem aus o-Methoxypropiophenon dargestellten den gleichen Schmp. (154°, ab 151° Sintern) und auch in der Mischprobe keine Depression zeigte.

Das *3,4-Di-(o-oxyphenyl)-n-hexen-(3)* wurde durch Entmethylierung wie früher mittels der Grignard-Verbindung dargestellt. Nach der Reinigung (Destillation und Kristallisation aus Äthanol-Wasser) lag der Vakuumschmp. bei 159 bis 160°. Von *Dodds* und *Robinson*[13] wird als Schmp. 152 bis 153° angegeben.

Die von uns erhaltene Verbindung lieferte bei der Einwirkung von Dimethylsulfat und Alkali wieder die früher beschriebene Stilbenverbindung vom Schmp. 115° zurück.

### VIII. o,o′-Dimethoxystilben.

Es wurde aus dem o-Methoxybenzaldehyd über das Hydrazon → Azin und Sulfon gewonnen. Schmp. 137°. Es ist mit Pd-Mohr in Eisessig glatt unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff hydrierbar.

# Die Konstitution des photodimeren Stilbens.*

Von

**M. Pailer und U. Müller.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

*(Eingelangt am 28. April 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1948.)*

*G. Ciamician* und *P. Silber*[1] erhielten, als sie Stilben in benzolischer Lösung 2 Jahre dem Sonnenlicht aussetzten, ein dimeres Produkt $C_{28}H_{24}$ vom Schmp. 163°. Über die Konstitution dieser Verbindung machten die beiden Autoren keine Angaben. Später beschäftigten sich *E. Bergmann* und *H. Weiß*[2] mit diesem Photodimeren. Nachdem sie verschiedene Hydrindenverbindungen derselben Bruttozusammensetzung und mit ähnlichem Schmelzpunkt synthetisiert und ohne Erfolg mit dem dimeren Stilben zu identifizieren versucht hatten, gaben sie der Vermutung Ausdruck, daß es sich bei dem Dimeren um eine der vier möglichen Cyclobutanverbindungen handeln könnte. Die Annahme der Cyclobutanformel erfolgte rein spekulativ und ohne experimentellen Beweis.

Wir haben uns nun mit der Konstitutionsermittlung dieser Verbindung beschäftigt, die wir durch achttägiges Belichten einer benzolischen Lösung von Stilben mit UV-Licht im Quarzgefäß darstellten. Die Versuchsbedingungen entsprachen im allgemeinen den Angaben *H. Stobbes*,[3] der diese Photodimerisation näher studierte. Das für unsere Arbeiten verwendete Stilben wurde durch thermische Zersetzung von Benzaldazin[4] dargestellt. Das Rohprodukt wurde öfter abwechselnd aus Alkohol und Benzol umgelöst und zwischendurch im Hochvakuum sublimiert. Nur durch Umlösen gereinigtes Stilben zeigte wohl den für reines Stilben in der Literatur angegebenen Schmp. von 124°, enthielt aber noch als Beimengung eine höherschmelzende Verbindung.

---

* S. auch *H. Nüring*, Diss. Wien 1947.

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 4129 (1902).

[2] Liebigs Ann. Chem. **500**, 119 (1933).

[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 2703 (1914).

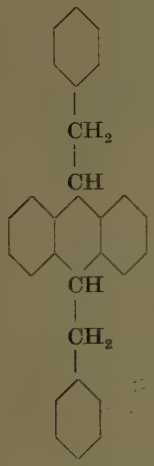
[4] J. prakt. Chem. **39**, 45 (1889).

Von den sechs, für das dimere Stilben möglichen Formeln (I bis VI) konnten wir die Formeln I bis III als äußerst unwahrscheinlich ausschalten, da die Verbindung mit Palladium bei verschiedenen Temperaturen zwischen 180 bis 300° nicht dehydrierbar war. Das Dimere ließ sich auch nicht katalytisch hydrieren, so daß auch Formel IV ausgeschlossen werden konnte. Verschiedene von dem Verhalten vieler bekannter Cyclobutanderivate völlig abweichende Eigenschaften ließen uns anfänglich Hydrindenstruktur vermuten. Die Verbindung zeigte sich gegen die Oxydation mit Kaliumpermanganat äußerst widerstandsfähig, was bereits von *G. Ciamician* und *P. Silber* festgestellt worden war. Auch ließ sie sich bei 0,01 Torr und 170 bis 180° Luftbadtemp. ohne Zersetzung destillieren. Selbst bei kurzem Erhitzen auf 300° blieb das Dimere unverändert. Erst bei zweistündigem Erhitzen auf dieselbe Temp. konnte die dimere Verbindung quantitativ in Stilben gespalten werden. Diese schwere thermische Spaltbarkeit ist besonders auffällig, zumal andere Autoren bei den von ihnen untersuchten photodimeren Verbindungen, für die Cyclobutanstruktur angenommen werden konnte, eine viel geringere Beständigkeit feststellten. So konnten z. B. *F. Wessely* und *K. Dinjaški*[5] die beiden isomeren, durch Bestrahlung mit UV-Licht dargestellten, dimeren Verbindungen des Pimpinellins durch kurzes Erhitzen, 30° über den Schmp., in die monomere Verbindung spalten. Ähnlich verhält sich das photodimere Acenaphthylen.[6]

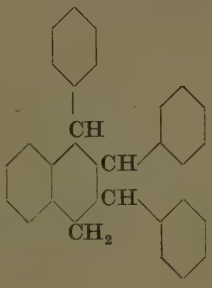
Wir haben das photodimere Stilben mit Chromsäure in Eisessig oxydiert und konnten bei der Aufarbeitung neben Benzoesäure und einigen anderen, nicht näher untersuchten Spaltprodukten eine Verbindung $C_{28}H_{22}O_2$ vom Schmp. 256 bis 257° abtrennen. Diese Verbindung zeigte Eigenschaften, die dem Didesyl (VII) vom gleichen Schmp. entsprachen. Durch die gelungene Mischprobe der Abbauverbindung mit einem auf anderem Weg[7] gewonnenen Didesyl konnte die Identität dieser beiden Verbindungen bewiesen werden. Sowohl unsere Verbindung als auch die synthetische zeigte bei öfterer Wiederholung des Schmp. ein kontinuierliches Absinken desselben. Durch Animpfen mit der ursprünglichen Substanz konnte der Schmp. aber nicht wieder erhöht werden, sondern zeigte eine weitere Abnahme. Es liegt also keine Dimorphie vor. Zur weiteren Sicherung der Identität dieser beiden Verbindungen stellten wir aus ihnen durch Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung ein bereits durch *E. Knoevenagel*[7] beschriebenes, stickstofffreies Derivat dar. Auch diese Verbindungen, die beide einen Schmp. von 170 bis 171° aufwiesen, ergaben im Gemisch keine Schmelzpunktserniedrigung. Aus der Mutterlauge des Oxydationsproduktes vom

[5] Mh. Chem. **64**, 131 (1934).
[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1679 (1914).
[7] Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 1356, 1361 (1888).

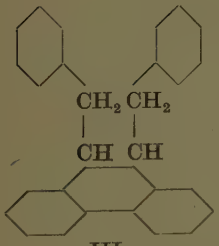
Schmp. 256 bis 257° konnten wir durch Einengen und langwieriges Umlösen eine Verbindung vom Schmp. 158 bis 159° isolieren. Es handelte sich um die zweite, zu der Verbindung vom Schmp. 257° diastereoisomeren, die dem bekannten zweiten Isomeren des Didesyls entsprach. Damit haben wir für das photodimere Stilben die Cyclobutanstruktur nach Formel VI eindeutig bewiesen.



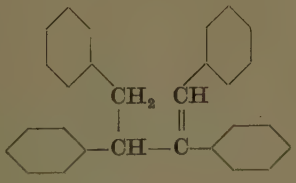

I.



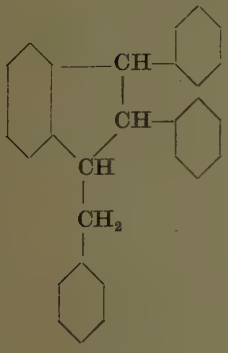

II.



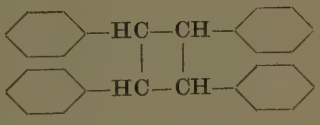

III.



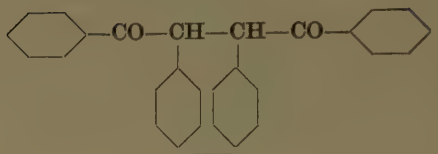

IV.




V.




VI.




VII.

Übereinstimmend mit unserem Ergebnis stellten kürzlich *J. D. Fulton* und *J. D. Dunitz*[8] durch Röntgenstrukturanalyse ebenfalls fest, daß das photodimere Stilben vom Schmp. 163° (165°) ein Cyclobutanderivat ist. Nach ihren Ergebnissen sind die Phenylgruppen 1 und 2 sowie 3 und 4 cis-ständig, 1 und 4 sowie 2 und 3 trans-ständig zueinander angeordnet.

## Experimenteller Teil.

*Darstellung des photodimeren Stilbens.* Eine gesättigte Lösung von Stilben in Benzol wurde in einem Quarzkolben, 30 cm von der Lichtquelle entfernt, 8 Tage lang mit UV-Licht bestrahlt. Das Benzol wurde hierauf abgedampft und der Rückstand bei 0,01 Torr destilliert. Bei 100 bis 115° (Luftbadtemp.) ging monomeres Stilben über und bei 160 bis 180° destillierte ein gelbes Öl, das bald erstarrte und anschließend aus Benzol-Petroläther umgelöst wurde. Die Ausbeute an reiner, bei 164 bis 165° schmelzender Verbindung betrug 7%.

### Thermische Spaltung des Photodimeren.

Bei kurzer thermischer Beanspruchung bleibt das photodimere Stilben unverändert. Bei energischer thermischer Behandlung wird es in die monomere Verbindung gespalten. Die Versuche wurden sowohl mit als auch ohne Katalysator (Pd-Mohr) bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

0,034 g Distilben (Schmp. 164 bis 165°) wurden in einem Kugelrohr 3 Minuten lang auf 260 bis 270° (Metallbadtemp.) im $CO_2$-Strom erhitzt. Anschließend wurde im Hochvak. destilliert und das übergegangene Öl aus Benzol-Petroläther umgelöst. Die so erhaltenen weißen Nädelchen zeigten einen Schmp. von 164 bis 165° und ergaben im Gemisch mit der ursprünglichen Substanz keine Depression des Schmp. Bei 180° war nach zweistündigem Erhitzen im $CO_2$-Strom nur ein sehr geringer Bruchteil des Dimeren in monomeres Stilben gespalten. Bei 220° betrug die Ausbeute an Monomerem nach zweistündigem Erhitzen ungefähr ein Drittel und bei 260° ungefähr die Hälfte des Ausgangsmaterials. Bei 300° wurde nach zweistündigem Erhitzen sowohl mit als auch ohne Katalysator das photodimere Stilben fast quantitativ in Stilben gespalten.

### Chromsäureoxydation des photodimeren Stilbens.

1 g Dimeres (Schmp. 164 bis 165°) wurde in 25 ccm Eisessig gelöst und auf dem kochenden Wasserbad tropfenweise mit einer Lösung von

[8] Nature (London) **160**, 161 (1947).

1,5 g $CrO_3$ (5 Mole $CrO_3$ für 1 Mol Substanz) in 2 ccm $H_2O$ und 20 ccm Eisessig versetzt. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und dann das Reaktionsprodukt in 200 ccm Wasser gegossen. Die milchiggrüne Lösung wurde mit Chloroform wiederholt ausgezogen, der Chloroformauszug dann mit Sodalösung und Wasser gewaschen und mit NaCl getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand bei 0,01 Torr destilliert. Zwischen 100 bis 130° ging ein gelbes Öl über (0,106 g), das trotz vieler Versuche nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Es wurde daher nicht näher untersucht. Zwischen 170 bis 200° (Luftbadtemp.) ging eine weitere ölige Fraktion über, aus der durch Umlösen mit Benzol-Petroläther zwei kristallisierte Verbindungen abgetrennt werden konnten. Aus der ziemlich verdünnten Lösung fielen ganz feine, weiße Nädelchen aus, die in Äther unlöslich waren und nach mehrmaligem Sublimieren und Umlösen aus Benzol einen Schmp. von 256 bis 257° hatten.

$C_{28}H_{22}O_2$ Ber. C 86,13, H 5,73. Gef. C 86,10, H 5,61.

Die Mischprobe mit Didesyl (VII) vom Schmp. 256 bis 257° ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die Mutterlauge wurde nun weitgehend eingeengt, und nach längerem Stehen bei 0° konnten weitere, farblose Kristalle isoliert werden. Ihre Reinigung war äußerst schwierig, da sie durch eine höherschmelzende, sehr fest haftende Verbindung verunreinigt waren. Erst oftmaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol ergab schöne, farblose Prismen mit dem Schmp. 158 bis 159°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem bei 160° schmelzenden Isodidesyl (VII) ergab ebenfalls keine Depression. Die langwierige Reinigung setzte die Ausbeute sehr herab (0,011 g).

Der Sodaauszug wurde schwach angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers wurde der beim Ansäuern wieder frei gewordene Eisessig im Wasserstrahlvak. abdestilliert und der Rückstand anschließend im Hochvak. destilliert. Bei 100 bis 110° (Luftbadtemp.) sublimierten Kristalle über, die einen Schmp. von 120° besaßen. Der Mischschmp. mit Benzoesäure zeigte keine Depression. Ausbeute: 0,283 g.

# Zur Polymerisation des Isosafrols und des Isoeugenolmethyläthers.

(II. Mitteilung: Die Konstitution des dimeren Isosafrols vom Schmelzpunkt 146°.)*

Von

**M. Pailer, U. Müller** und **K. Porschinski.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

*(Eingelangt am 28. April 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1948.)*

Die in der I. Mitteilung veröffentlichten Versuchsergebnisse haben unter anderem gezeigt, daß dem dimeren Isosafrol vom Schmp. 146° kaum die von *G. M. Robinson*[1] angegebene Formel (I) zukommt. Es lag auf Grund der Untersuchungen von *A. Müller* und Mitarbeitern,[2] die für den dimeren Isoeugenolmethyläther Hydrindenstruktur bewiesen hatten, die Vermutung nahe, daß das dimere Isosafrol ebenfalls eine Hydrindenverbindung ist.

In letzter Zeit haben sich auch *N. J. Cartwright* und *R. D. Haworth*[3] mit der Konstitution des dimeren Isoeugenolmethyläthers beschäftigt. Ihre verschiedenen Untersuchungen machten die Hydrindenstruktur ebenfalls sehr wahrscheinlich. Sie führten hierauf auch die Synthese des 5,6-Dimethoxy-3-veratryl-2-methyl-1-äthylhydrindens (II) durch, die in fast allen Stufen Übereinstimmung mit der von *A. Müller* und *G. Gal*[4] beschriebenen Synthese aufwies. Schließlich erhielten sie die von ihnen erwartete, bei 105° schmelzende Hydrindenverbindung, die allerdings mit dem bei der Polymerisation gewonnenen, ebenfalls bei 105° schmelzenden Dimeren im Gemisch starke Depression des Schmp. zeigte. Das von *Müller* und *Gal* synthetisierte Produkt vom Schmp. 106° gab mit der durch Polymerisation erhaltenen Verbindung keine Depression.

---

* I. Mitt.: *M. Pailer*, Mh. Chem. **77**, 45 (1947).

[1] J. chem. Soc. London **107**, 267 (1915).

[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 692, 891 (1942); **76**, 855, 1119 (1943); **77**, 6, 12, 159, 325 (1944).

[3] J. chem. Soc. London **1947**, 948.

*Cartwright* und *Haworth* hielten aber trotz dieses Ergebnisses die Hydrindenformel für die wahrscheinlichste, da es sich nach ihrer Meinung bei der von ihnen synthetisierten Verbindung um eine der möglichen isomeren Formen handelt.

Wir haben nun zur Ermittlung der Konstitution des dimeren Isosafrols vom Schmp. 146°, welches nach *A. Angeli* und *P. Mole*[5] dargestellt wurde, dieses in Eisessig mit Chromsäure oxydiert. Bei der Aufarbeitung erhielten wir dunkelrote Kristalle vom Schmp. 231 bis 232°.

Bei der Oxydation des dimeren Isoeugenolmethyläthers vom Schmp. 106° (105°) wurde unter ähnlichen Bedingungen sowohl von *R. D. Haworth* und *C. R. Mavin*[6] als auch von *A. Müller* und *M. Batori*[7] ein rotes Oxydationsprodukt isoliert, dessen Konstitution von *A. Müller* und *G. Gal*[4] eindeutig als 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-methyl-5,6-dimethoxyindenon-(3) bewiesen wurde. Das analoge Methylendioxyindenon vermuteten wir bei unserer Oxydation des dimeren Isosafrols. Die Richtigkeit dieser Überlegung konnte durch die Synthese des Ketons bewiesen werden. Äthyl-(3,4-methylendioxyphenyl)-keton wurde mit 3,4-Methylendioxybenzaldehyd in Eisessig gelöst und mit trockenem HCl-Gas zum 3,4-3′,4′-Dimethylendioxy-$\alpha$-methylchalkon (IV) kondensiert. Von dieser Verbindung wurde durch Bromaddition an die Doppelbindung die Dibromverbindung dargestellt und diese durch Erhitzen mit Diäthylanilin unter Ringschluß entbromt. Bei der Aufarbeitung dieses Reaktionsgemisches konnte schließlich in geringer Ausbeute eine schön kristallisierte, rote Verbindung vom Schmp. 231 bis 232°, das 1-(3,4-Methylendioxyphenyl)-2-methyl-5,6-methylendioxyindenon-(3) (III) erhalten werden. Durch die gelungene Mischprobe dieses Indenons mit dem aus Diisosafrol erhaltenen roten Oxydationsprodukt wurde die Identität beider Verbindungen bewiesen.

Ein weiterer Beweis für die Hydrindenstruktur des Diisosafrols konnte mit Hilfe der im folgenden beschriebenen, von uns aufgefundenen und untersuchten Reaktion erbracht werden.

Bei zweistündigem Erhitzen des dimeren Isoeugenolmethyläthers vom Schmp. 106°, also des 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-methyl-3-äthyl-5,6-dimethoxyhydrindens (II) mit HJ (d = 1,7) und etwas rotem Phosphor unter Ausschluß von Luft, ließ sich bei der Aufarbeitung die interessante Beobachtung machen, daß das Molekül durch die Einwirkung der HJ an einer C—C-Bindung gespalten worden war. Es wurde neben einem nicht alkalilöslichen Bestandteil ein in Lauge löslicher, phenolischer Anteil isoliert, welcher sich bei der Destillation im Vak. in zwei Fraktionen

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 343 (1944).
[5] Gazz. chim. ital. **24**, 128 (1894).
[6] J. chem. Soc. London **1931**, 1363.
[7] Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 1061 (1943).

trennen ließ. Die niedrige Fraktion, schöne weiße Kristalle, ließ sich durch die Analyse und die gelungene Mischprobe als Brenzcatechin charakterisieren. Von der höheren, öligen Fraktion wurde ein bei 177 bis 178° schmelzendes Bis-3,5-dinitrobenzoat dargestellt. Sowohl die Analyse dieses Bis-3,5-dinitrobenzoates als auch die des reinen Phenols selbst zeigten, daß es sich bei dieser Verbindung um das 2-Methyl-3-äthyl-5,6-dioxyhydrinden (V) handelt. Dies ließ sich durch die auf folgendem Weg durchgeführte Synthese bestätigen. α-Methyl-β-äthylacrylsäure, die durch Oxydation von α-Methyl-β-äthylacrolein[8] mit Silberoxyd dargestellt worden war, wurde mit Thionylchlorid in das Säurechlorid überführt. Dieses ließ sich analog der von *E. P. Kohler*[9] zur Darstellung des α-Hydrindons beschriebenen Kondensation von Acrylsäurechlorid mit Benzol in Anwesenheit von Aluminiumchlorid mit Veratrol kondensieren. Das so gewonnene 2-Methyl-3-äthyl-5,6-dimethoxyhydrindon-(1) wurde nach *Clemmensen* zum entsprechenden Hydrindenderivat reduziert, welches durch längeres Kochen mit Bromwasserstoff in Eisessig unter Stickstoffatmosphäre das 2-Methyl-3-äthyl-5,6-dioxyhydrinden (V) lieferte. Das daraus hergestellte Bis-3,5-dinitrobenzoat ergab im Gemisch mit dem bei der Spaltung des Diisoeugenolmethyläthers mit HJ erhaltenen Dinitrobenzoat keine Schmelzpunktserniedrigung.

Derartige Reaktionen mit HJ sind unseres Wissens bisher noch wenig beschrieben worden. Zu erwähnen wäre vielleicht die durch Kochen mit HJ in Eisessig von *W. Borsche* und *J. Niemann*[10] am Pikropodophyllin beobachtete Spaltung. Wir haben eine weitere Verbindung mit Hydrindenstruktur, das Metanethol,[11] in bezug auf dieses Verhalten untersucht und dabei festgestellt, daß auch hier, allerdings etwas langsamer, eine analoge Spaltung eintritt.

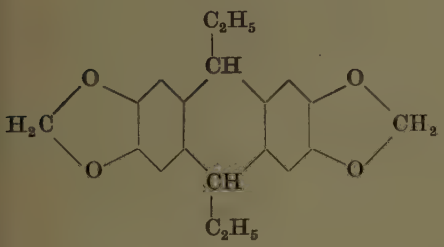
Die Methylendioxygruppen des dimeren Isosafrols wurden nun durch Erhitzen mit Äthylmagnesiumbromid nach der bekannten Methode von *E. Späth*[12] aufgespalten und der hierbei entstandene Dioxy-dipropyläther unter den gleichen Bedingungen, wie oben beschrieben, behandelt. Dabei wurde mit ähnlichen Ausbeuten sowohl Brenzcatechin als auch der höhere phenolische Anteil isoliert, welcher mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid ein bei 177 bis 178° schmelzendes Bis-Dinitrobenzoat ergab. Die Mischprobe dieser Verbindung mit dem Dinitrobenzoat vom Schmp. 177 bis 178°, das bei der Spaltung des Diisoeugenolmethyläthers erhalten

---

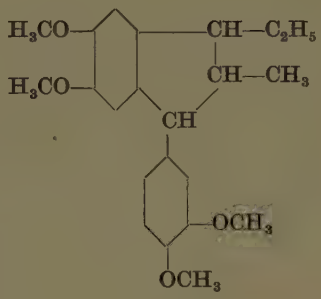
[8] *O. Doebner* und *A. Weißenborn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1144 (1901).
[9] Amer. chem. J. **42**, 376 (1909).
[10] Liebigs Ann. Chem. **494**, 126 (1932).
[11] *W. Baker* und *J. Anderby*, J. chem. Soc. London **1940**, 1094.
[12] Mh. Chem. **35**, 319 (1914).

worden war, einerseits und mit dem der synthetischen Verbindung anderseits ergab keine Schmelzpunktsdepression.

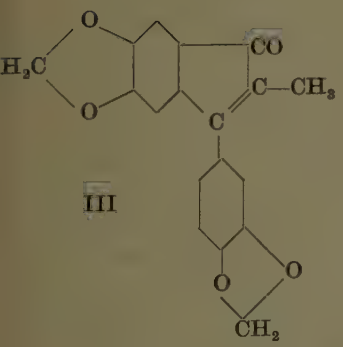
Durch diese Ergebnisse wurde die Hydrindenstruktur des dimeren Isoeugenolmethyläthers vom Schmp. 106° neuerdings bestätigt und für das dimere Isosafrol vom Schmp. 146° die Formel eines 1-(3,4-Methylendioxyphenyl)-2-methyl-3-äthyl-5,6-methylendioxyhydrindens (VI) bewiesen.



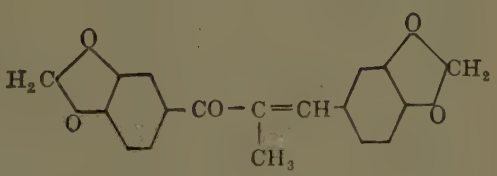
I



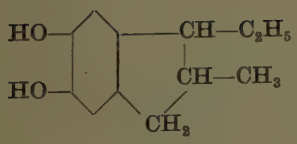
II



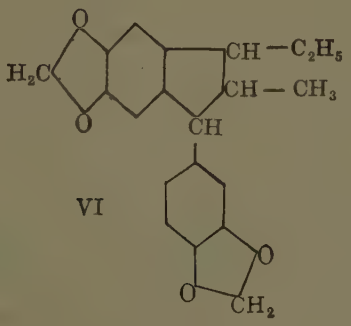
III



IV



V



VI

## Experimenteller Teil.

### Chromsäureoxydation des Diisosafrols.

1 g Diisosafrol wurde in 15 ccm Eisessig gelöst und zu der auf dem Wasserbad erwärmten Lösung tropfenweise eine Lösung von 1,9 g $CrO_3$ in 10 ccm Eisessig innerhalb von 2 Stunden zugegeben. Nach dem Erkalten wurde die dunkle Lösung in 250 ccm Wasser gegossen und der sich ausscheidende Niederschlag mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Verdampfen der mit NaCl getrockneten Chloroformlösung hinterblieb ein dunkelrotes Öl. Dieses wurde im Hochvak. destilliert, wobei sich zwischen 100 bis 140° und zwischen 160 bis 230° (Luftbadtemp.) zwei Fraktionen abtrennen ließen. Der höher übergehende Anteil wurde aus Alkohol umgelöst und anschließend im Hochvak. in engeren Grenzen sublimiert. Zwischen 140 bis 160° (Luftbadtemp.) ging eine geringe Menge eines Gemisches von weißen und orange gefärbten Nadeln über, während zwischen 170 bis 190° dunkelrote glänzende Nadeln sublimierten, neben denen vereinzelt auch gelbe Nadelbüschel auftraten. Durch Umlösen aus Alkohol und nochmaliges Sublimieren ließ sich eine schön kristallisierte, rote Verbindung vom Schmp. 231 bis 232° abtrennen. Die gelbe Verbindung wurde nicht näher untersucht.

$C_{18}H_{12}O_5$ Ber. C 70,13, H 3,92. Gef. C 70,54, H 3,81.

### Synthese des 1-(3,4-Methylendioxyphenyl)-2-methyl-5,6-methylendioxy-indenon-(3) (III).

*Kondensation des 3,4-Methylendioxypropiophenons mit dem 3,4-Methylendioxybenzaldehyd zum 3,4-3',4'-Dimethylendioxy-α-methylchalkon* (IV). Die Lösung von 1 g Methylendioxypropiophenon und 1,05 g Methylendioxybenzaldehyd in 1,5 ccm reinem Eisessig wurde unter Eiskühlung mit trockenem HCl-Gas gesättigt. Das dunkelrote Reaktionsprodukt war nach zwölfstündigem Stehen bei 0° zu einem festen Brei erstarrt. Dieser wurde mit Wasser versetzt und mit Benzol geschüttelt. Die benzolische Lösung wurde zuerst mit gesättigter Sodalösung und dann zur Entfernung des nicht umgesetzten Aldehyds mit einer konzentrierten Natriumbisulfitlösung durchgeschüttelt. Schließlich wurde das Benzol mit Wasser gewaschen, mit NaCl getrocknet und verdampft. Der Rückstand wurde bei 0,05 Torr destilliert, wobei bis ungefähr 140° Luftbadtemp. hauptsächlich unverändertes Ausgangsmaterial abgetrennt werden konnte. Zwischen 180 bis 230° ließ sich das Kondensationsprodukt, ein zähes, dunkelrotes Öl, übertreiben. Ausbeute: 1,07 g.

*Addition von Brom zur Dibromverbindung.* 0,82 g ungesättigtes Keton wurden in 8 ccm Äther gelöst und mit einer Eis-Kochsalzmischung gut gekühlt. Unter ständigem Umschwenken wurde hierauf mit einer Lösung von 0,31 ccm Brom in 8 ccm Äther tropfenweise versetzt. Die ätherische

Lösung blieb 12 Stdn. bei 0° stehen und wurde dann bei einer Badtemp. von ungefähr 30 bis 40° im Vak. eingedampft. So wurden 1,24 g Dibromprodukt erhalten. Da die Verbindung eine leichte Zersetzlichkeit zeigte, wurde sie ohne Reinigung zur weiteren Umsetzung verwendet.

*Ringschluß zum 1-(3,4-Methylendioxyphenyl)-2-methyl-5,6-methylendioxy-indenon-(3)* (III). 1,24 g Dibromverbindung wurden in 10 g Diäthylanilin gelöst und 6 Stdn. auf 160 bis 170° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in verd. HCl gegossen und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wurde mit verd. HCl, dann mit Sodalösung und schließlich mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit NaCl wurde das Chloroform abgedampft, wobei ein dunkelrotes Öl hinterblieb. Dieses wurde in wenig Methanol gelöst. Aus der Lösung schieden sich bald schöne rotbraune Kristalle aus, welche bei 0,05 Torr und 170 bis 200° Luftbadtemp. sublimiert wurden. Ausbeute: 0,05 g. Schmp. 231 bis 232°. Mischschmp. mit der beim Abbau erhaltenen Verbindung 231 bis 232°.

$C_{18}H_{12}O_5$ Ber. C 70,13, H 3,92. Gef. C 70,26, H 4,18.

*Spaltung des Diisoeugenolmethyläthers vom Schmp. 106° mit HJ (d = 1,7) und rotem Phosphor.* 1,5 g Diisoeugenolmethyläther, 10,5 ccm HJ und 0,6 g roter Phosphor wurden 2 Stdn. in $CO_2$ Atmosphäre unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit etwas Wasser verdünnt, wenig schweflige Säure zugesetzt und vom Phosphor durch Absaugen befreit. Niederschlag und Filtrat wurden mehrmals mit Äther ausgezogen, die vereinigten Ätherauszüge mit Natriumbikarbonatlösung gewaschen, getrocknet und der Äther abgedampft. Der im Kolben verbliebene Rückstand wurde hierauf unter Stickstoff und bei ständigem Erwärmen auf dem Wasserbad portionenweise mit verd. KOH versetzt (1 g feste Lauge gelöst in 20 ccm Wasser). Durch Ausziehen der abgekühlten Lösung mit Äther wurden die nichtphenolischen Anteile von den phenolischen getrennt. Die in der wäßrigen Lösung verbleibenden Phenole wurden durch Ansäuern mit verd. HCl in Freiheit gesetzt und die Lösung mehrmals ausgeäthert. Der Rückstand nach dem Verdampfen des getrockneten Äthers wurde im Kugelrohr destilliert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

Bei 1 Torr und 100 bis 130° Luftbadtemp. ein gelblichweißes Sublimat (Fraktion I) und von 160 bis 180° ein gelbes Öl. Diese Fraktion wurde zur weiteren Reinigung nochmals bei 1 Torr destilliert und der zwischen 140 bis 160° übergehende Anteil abgetrennt (Fraktion II).

Fraktion I wurde aus Benzol umgelöst und nochmals sublimiert. Der Schmp. der so in Form von reinweißen Kristallen erhaltenen Verbindung lag dann bei 104° (0,25 g). Der Mischschmp. mit reinem Brenzcatechin ergab keine Depression.

$C_6H_6O_2$ Ber. C 65,44, H 5,49. Gef. C 65,55, H 5,60.

Fraktion II (0,20 g) gab Analysenwerte, die dem 2-Methyl-3-äthyl-5,6-dioxyhydrinden entsprechen.

$C_{12}H_{16}O_2$ Ber. C 74,96, H 8,39. Gef. C 75,12, H 8,38.

Das in der üblichen Weise hergestellte Bis-3,5-dinitrobenzoat zeigte nach öfterem Umlösen den Schmp. 177 bis 178°. Die Analysenwerte stimmen mit den für das Bis-3,5-dinitrobenzoat des 2-Methyl-3-äthyl-5,6-dioxyhydrindens geforderten überein. Die Substanz wurde unmittelbar vor der Analyse bei 12 Torr und 80° getrocknet.

$C_{26}H_{20}O_{12}N_4$ Ber. C 53,79, H 3,47, N 9,65.
Gef. C 53,73, H 3,49, N 9,75.

Ebenso zeigte die Mischprobe mit synthetischer Verbindung vom Schmp. 179 bis 180° keine Depression.

Der bei 1 Torr und 135 bis 145° (Luftbadtemp.) destillierende, ölige, nichtphenolische Anteil wurde nicht näher untersucht.

*Spaltung des Diisosafrols durch Kochen mit HJ* (d = 1,7). Aus 9,5 g Äthyljodid und 1,56 g Magnesiumspänen wurde in der üblichen Weise in ätherischer Lösung die Grignardverbindung hergestellt. Zu dieser wurden 2,6 g Diisosafrol gegeben. Zur möglichst vollständigen Lösung wurde noch einige Zeit am Rückflußkühler erwärmt und schließlich der Äther am Wasserbad verdampft. Durch Erhitzen im Metallbad wurde die Temp. auf 130° gesteigert, wobei lebhaftes Aufschäumen eintrat, so daß die Reaktion durch Einstellen in kaltes Wasser gemäßigt werden mußte. Hierauf wurde die Temperatur wieder gesteigert und $^1/_2$ Stde. bei 130° gehalten. Das so entstandene, grüne Öl wurde mit Wasser unter Kühlung zersetzt und die gespaltene Verbindung mit Äther aufgenommen. Zur Abtrennung des phenolischen Spaltproduktes vom unveränderten Ausgangsmaterial wurde die ätherische Lösung mit 2 n NaOH ausgeschüttelt. Die alkalische Lösung wurde mit verd. HCl angesäuert und ausgeäthert. Der mit NaCl getrocknete Äther hinterließ beim Verdampfen 2,79 g dunkles Öl. Von dieser Substanz wurden 2,5 g zur weiteren Spaltung verwendet. Die Spaltung mit HJ und die Aufarbeitung erfolgte in der gleichen Weise wie beim Diisoeugenolmethyläther. Der nichtphenolische Anteil wurde nach der Destillation bei 115 bis 135° und 0,05 Torr in einer Ausbeute von 0,59 g isoliert. Die phenolischen Verbindungen wurden bei 0,01 Torr vorsichtig fraktioniert, wobei sich ein bei 80 bis 100° übergehender, kristallisierter und ein bei 120 bis 140° übergehender, öliger Anteil isolieren ließ. Die niedere kristallisierte Fraktion hatte Schmp. 105° und ließ sich wie bei der Spaltung des Diisoeugenolmethyläthers leicht als Brenzcatechin identifizieren. Ausbeute 0,59 g.

Aus der bei 120 bis 140° (0,01 Torr) destillierenden Verbindung wurde das Bis-3,5-dinitrobenzoat hergestellt. Es hatte, aus Chloroform-Alkohol mehrmals umkristallisiert, Schmp. 177 bis 178°. Die Verbindung gab mit dem Bis-3,5-dinitrobenzoat, welches bei der Spaltung des dimeren Isoeugenolmethyläthers erhalten worden war, im Gemisch keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

$C_{26}H_{20}O_{12}N_4$ Ber. C 53,79, H 3,47, N 9,65.
Gef. C 53,70, H 3,38, N 9,70.

*Spaltung von Metanethol durch Kochen mit konz. HJ.* 1,8 g Metanethol wurden mit 10 ccm HJ und 0,5 g rotem Phosphor versetzt und $1^1/_2$ Stdn.

unter ständigem Durchleiten von $CO_2$ zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde, wie schon vorher beschrieben, aufgearbeitet. So wurden 0,13 g nichtphenolisches Spaltprodukt gewonnen. Der phenolische Anteil wurde fraktioniert und zuerst eine zwischen 80 bis 100° Luftbadtemp. und 3 Torr übergehende Verbindung abgetrennt, die sich durch das bei 144° schmelzende 3,5-Dinitrobenzoat und die gelungene Mischprobe mit dem Dinitrobenzoat des Phenols als solches identifizieren ließ. Bei 0,01 Torr wurde hierauf eine zweite Fraktion vom Siedeintervall 210 bis 230° (Luftbadtemp.) in einer Ausbeute von 1,23 g erhalten. Dieser Anteil wurde zur Vervollständigung der Reaktion nochmals mit HJ und rotem Phosphor gekocht und hierauf aufgearbeitet. Bei 3 Torr und 80 bis 100° Luftbadtemp. ließen sich so 0,27 g Phenol abtrennen. Die Hauptmenge ergab bei der Destillation bei 0,01 Torr eine zwischen 120 bis 140° Luftbadtemp. übergehende Fraktion (0,28 g) und eine bei 200 bis 230° destillierende Verbindung, ungespaltenes, entmethyliertes Metanethol. Die niedere Fraktion gab ein 3,5-Dinitrobenzoat, das aus $CHCl_3$-Alkohol umgelöst bei 109 bis 111° schmolz. Nach den Analysenwerten entspricht dieser phenolische Anteil, in Übereinstimmung mit der Spaltung des Diisosafrols und des Diisoeugenolmethyläthers, dem 2-Methyl-3-äthyl-6-oxyhydrinden.

$C_{19}H_{18}O_6N_2$ Ber. N 7,56. Gef. N 7,91.

## Synthese des 2-Methyl-3-äthyl-5,6-dioxyhydrindens (V).

*α-Methyl-β-äthyl-acrylsäure.* 4 g α-Methyl-β-äthyl-acrolein wurden mit 12 ccm Wasser und dem 3-fachen der berechneten Menge an Silberoxyd versetzt und auf der Schüttelmaschine unter Lichtausschluß 2 Tage geschüttelt. Anschließend wurde noch $^1/_2$ Stde. am Rückflußkühler zum leichten Sieden erhitzt, mit verd. $H_2SO_4$ angesäuert und filtriert. Das Filtrat wurde mit $Na_2SO_4$ gesättigt und ausgeäthert. Der getrocknete Äther wurde verdampft und die bleibende Flüssigkeit bei 12 Torr destilliert. Die Fraktion, die zwischen 106 bis 108° überging, wurde abgetrennt und entsprach der erwarteten Säure. Ausbeute 1,5 g.

*α-Methyl-β-äthylacrylsäurechlorid.* Das Säurechlorid wurde durch leichtes Erwärmen der Säure mit der dreifachen Gewichtsmenge $SOCl_2$ (1 Stde. am Wasserbad) hergestellt. Hierauf wurde das überschüssige $SOCl_2$ bei 20° und 12 Torr vertrieben. Das so erhaltene unreine Säurechlorid wurde wegen seiner leichten Zersetzlichkeit direkt für die weitere Synthese verwendet.

*2-Methyl-3-äthyl-5,6-dimethoxy-hydrindon-(1).* Zu 2,5 g $AlCl_3$ in 6 ccm $CS_2$ wurden 2,5 g des obigen Säurechlorides, gelöst in 5 g Veratrol, tropfenweise unter ständigem Schütteln zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch 2 Stdn. am Wasserbad erwärmt. Hierauf wurde die erkaltete Reaktionsmasse auf Eis gegossen und mit etwas verd. HCl versetzt. Das ausgeschiedene dunkle Öl wurde ausgeäthert, der Äther mit Sodalösung und hierauf mit Wasser gewaschen, mit NaCl getrocknet und abgedampft. Der Abdampfrückstand wurde bei 4 Torr destilliert. Nach Abtrennung des unveränderten Veratrols ging zwischen 150 bis 170° ein zähes Öl über. Ausbeute: 1,7 g.

$C_{14}H_{18}O_3$ Ber. $OCH_3$ 26,49. Gef. $OCH_3$ 26,34.

*2-Methyl-3-äthyl-5,6-dimethoxy-hydrinden.* 1,6 g 2-Methyl-3-äthyl-5,6-dimethoxy-hydrindon-(1) wurden zusammen mit 16 g amalgamiertem Zinkstaub und 20 ccm 10%iger HCl 10 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Im Verlaufe dieser Zeit wurden weitere 20 ccm HCl in kleinen Portionen nachgegeben. Dann wurde vom nicht verbrauchten Zinkstaub abfiltriert und Rückstand und Filtrat gut mit Äther ausgezogen. Der Äther wurde mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und abgedampft. Das so gewonnene, leicht bewegliche Öl wurde durch Destillation bei 4 Torr und 130 bis 150° Luftbadtemp. gereinigt. Ausbeute: 1,4 g.

*2-Methyl-3-äthyl-5,6-dioxy-hydrinden.* 1,3 g des 2-Methyl-3-äthyl-5,6-dimethoxy-hydrindens wurden mit 5 ccm einer gesättigten Lösung von HBr in Eisessig und 5 ccm Eisessig unter Stickstoff 8 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf in 100 ccm Wasser gegossen und ausgeäthert. Der Ätherauszug wurde mit $NaHCO_3$-Lösung entsäuert, mit NaCl getrocknet und abgedampft. Der ölige Abdampfrückstand wurde bei 4 Torr und 160 bis 180° Luftbadtemp. destilliert. Ausbeute: 1,1 g Bis-3,5-Dinitrobenzoat. Schmp. 179 bis 180°.

$C_{26}H_{20}O_{12}N_4$ Ber. C 53,80, H 3,47, N 9,65.
Gef. C 53,91, H 3,61, N 9,78.

# Über die Grundlage des Parkes-Prozesses.

Von

**E. Henglein und H. Nowotny.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

*(Eingelangt am 30. April 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1948.)*

Zur Aufklärung des seit altersher bekannten Prozesses der Silberabtrennung aus Bleisilber mit Hilfe eines Zusatzmetalles wurde vor einiger Zeit der Aufbau der Dreistoffsysteme Blei—Silber—Zink bzw. Wismut—Silber—Zink untersucht.[1] Dabei gibt das Wismutsystem den beim Parkes-Verfahren interessierenden Bereich in einem vergrößerten Maßstab wieder. Das Problem der Entsilberung von Werkblei durch Seigerung im Schwerefeld ist wohl weitgehend, aber nicht ausschließlich mit der Frage nach der Konstitution des Phasendiagrammes verknüpft. Denn bei der praktischen Durchführung des Parkes-Verfahrens wird auch eine Abtrennung von Gold und der letzten Reste an Kupfer angestrebt. Es erscheint uns notwendig, die Grundlage für diesen Trennungsvorgang noch weiter zu studieren, da die daraus folgenden Schlüsse hinsichtlich derartiger metallurgischer Methoden von ganz allgemeiner Bedeutung sind.

Das Bestehen einer Mischungslücke in flüssigem Zustand an sich spielt — was ausdrücklich betont sei — für das Parkes-Verfahren *keine* Rolle; nach *V. Tafel*[2] wird der gesamte Zinkzusatz so bemessen, daß der Gehalt an Zn innerhalb des Gebietes zwischen eutektischer Rinne und Entmischungsfläche zu liegen kommt. Eine Schichtenbildung kann also bei gleichmäßiger Durchmischung des Bades gar nicht auftreten. Warum man leicht verführt werden kann, die Mischungslücke als wesentlich anzusehen, rührt daher, daß eine der Bedingungen für das Ablaufen des Seigervorganges um so besser erfüllt ist, je steiler die Liquiduskurve

[1] *E. Henglein* und *W. Köster*, Z. Metallforsch. (im Druck).

[2] Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Bd. 1, S. 77. Leipzig: Verlag Hirzel. 1929.

ansteigt. Diese Erkenntnis sprach erstmalig *P. Röntgen*[3] aus. Betrachtet man nämlich die verschiedenen Stufen, die einen allmählichen Übergang von einem normalen eutektischen System zu einem solchen zeigen sollen, das eine Mischungslücke im flüssigen Zustand aufweist, dann folgt, daß damit zwangsläufig eine steile Liquiduskurve vorliegen wird (Abb. 1). Die Vorstufe zu einer Mischungslücke zeigt sich durch einen Wendepunkt an. In diesem Gebiet finden starke Assoziationen der *B*-Teilchen untereinander statt. Z. B. hängt damit offenbar die im System Aluminium—Beryllium beobachtete, sehr geringe Lösungsgeschwindigkeit des Berylliums zusammen, sofern man übereutektische Legierungen erschmelzen will. Eine steile Liquiduslinie ergibt sich allerdings auch bei Systemen mit hochschmelzenden Verbindungen, z. B. die Phase $Al_3Ti$ im Paar Alu-

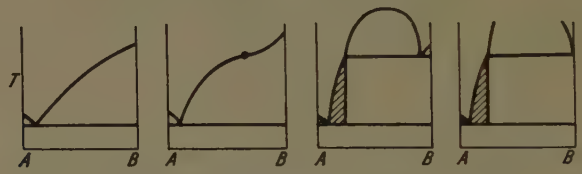



Abb. 1. Schematische Darstellung des Überganges eines einfach eutektischen Systems zu einem System mit einer Mischungslücke in der Schmelze.

minium—Titan, die, wie bekannt, ebenfalls merklich zum Seigern neigt. Für den Parkes-Prozeß bedeutet die Mischungslücke im System Blei—Zink lediglich, daß die Temperaturen der primären Kristallisation der Phasen $\eta$ und $\varepsilon$ im System Ag—Zn schon für verhältnismäßig geringe Pb Konzentrationen, sehr hoch liegen.[1] Es entsteht ein beträchtliches Temperaturgefälle vom jeweiligen Primärerstarrungspunkt bis zur eutektischen Rinne, also der beginnenden Bleiausscheidung. Daraus folgt, daß sich bei vorgegebener Konzentration und Seigertemperatur die Zusammensetzung der Restschmelze von der Anfangskonzentration erheblich unterscheidet (Abb. 2). Die Hebelbeziehung ergibt ferner, daß das Verhältnis: Menge $m_B$ an ausgeschiedenen Kristallen $B$ zur Menge $m_L$ der Schmelze $L$ um so größer wird, je weiter der Punkt $S$ auf der Liquiduskurve von der Ausgangskonzentration entfernt liegt. Hierdurch ist eine weitgehende Trennung von Primärkristallen überhaupt erst möglich.[3]

Bevor wir auf den Parkes-Prozeß eingehen, sei ein analoger Fall beschrieben, der zwar vermutlich kein praktisches Interesse besitzt, aber die gemeinsame Grundlage dieser Seigerverfahren hervortreten läßt. Bei der Untersuchung von Systemen des Eisens mit Elementen der vierten Nebengruppe wurde versucht, nach den Angaben von *E. J. Daniels*[4] ein $FePb_2$ aus Blei und $FeCl_3$ darzustellen. Eine solche Phase

[3] Z. Aluminium **23**, 127 (1941).
[4] J. Inst. Metals **49**, 179 (1932).

konnte aber nicht gefunden werden: dagegen wurde bei Verwendung von arsenhaltigem Blei (2 bis 3% As) festgestellt, daß das Arsen als Eutektikum Fe—$Fe_2As$ in Form von Kugeln bis zu 2 mm aus dem Blei ausseigert.[5] Betrachtet man die dabei beteiligten Zweistoffsysteme und vergleicht diese mit den am Parkes-Prozeß mitspielenden, so finden wir eine weitgehende Analogie (Abb. 3). Dem Silber entspricht das Arsen, dem Zink das Eisen. Ein Unterschied besteht lediglich hinsichtlich der Lage des Eutektikums bei Blei—Zink einerseits und bei Blei—Eisen anderseits. Im letztgenannten System liegt dieses ganz nahe an der Bleiseite, was für den Seigervorgang von erheblichem Einfluß ist.

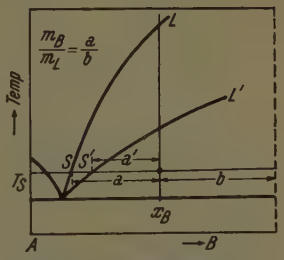


Abb. 2. Konzentration der Schmelze in Abhängigkeit von der Neigung der Liquiduskurve.

Das Dreistoffsystem Blei—Arsen—Eisen dürfte grundsätzlich, wie in Abb. 4 angegeben, aufgebaut sein, also ganz ähnlich wie das Dreistoffsystem Blei—Silber—Zink. Durch Zugabe geringer Mengen an Eisen zur Ausgangs-Blei-Arsenlegierung ($A$ in Abb. 4b) wird die Zusammensetzung so geändert, daß man aus dem Bereich der schwach geneigten Liquiduslinie der primären Bleikristallisation in ein Gebiet gelangt, wo die Liquiduslinie stark ansteigt; diese als Erzeugende für die Liquidusfläche betrachtet, richtet sich aber durch weitere Eisenzusätze ganz steil auf. Dementsprechend wird auch die Schmelzrinne $R_1$—$R_2$ für Fe + $Fe_2As$ im Dreistoffsystem gegen die Bleiecke zu stark abfallen. Je mehr $e_2$ und $S_1$ am reinen Blei liegen, desto günstiger werden die Bedingungen für das Ausseigern, was vor allem dann gilt, wenn der Gehalt an Arsen sehr gering ist. In unserem speziellen Falle war die Ausgangslegierung ($A$ in Abb. 4b) untereutektisch, das heißt, im Zweistoffsystem Blei—Arsen würde sich zuerst primäres Blei ausscheiden. Setzt man aber nur eine ganz geringe Menge an Eisen zu ($P$ in Abb. 4b), so verschiebt sich das Eutektikum Pb + As längs der Rinne $e_1$—$e_2$ sehr stark nach dem reinen Blei zu, wodurch $P$ auf die steile Liquidusfläche zu liegen kommt.

Ob man dieses Verfahren für die Entarsenierung von Blei praktisch verwenden kann, bleibt dahingestellt. Der Zweck dieser Überlegung liegt vielmehr in den Schlußfolgerungen aus solchen Erscheinungen. Hinsichtlich des Parkes-Prozesses erhebt sich die Frage, welche Gesichtspunkte ergeben sich für die optimalen Bedingungen bei der Silberabscheidung.

---

[5] Das Eutektikum wurde aus dem Gefüge, die Phase $Fe_2As$ röntgenographisch einwandfrei identifiziert. Das durch Umsetzung entstandene Eisen scheidet sich in Form prismatischer Säulen von etwa 2 bis 3 mm Länge und 0,5 mm Dicke ab. Die Längsachse weist die [110]-Richtung auf.

Man kann dies unmittelbar aus der Aufteilung der Liquidusfläche eines beliebigen Systems: Pb—Ag—X beurteilen. Der Fall *a* in Abb. 5 ist für die Trennung günstig, während im Falle *b* keine Abscheidung erfolgen kann. Eine kritische Durchsicht aller möglichen Dreistoffsysteme, die das Paar Blei und Silber enthalten, zeigt, daß nur ein kleiner Teil dem Falle *a* zuzuordnen ist. Das bezieht sich allerdings nur darauf, soweit derartige Dreistoffsysteme bekannt sind,[6] bzw. soweit sich mit Hilfe der

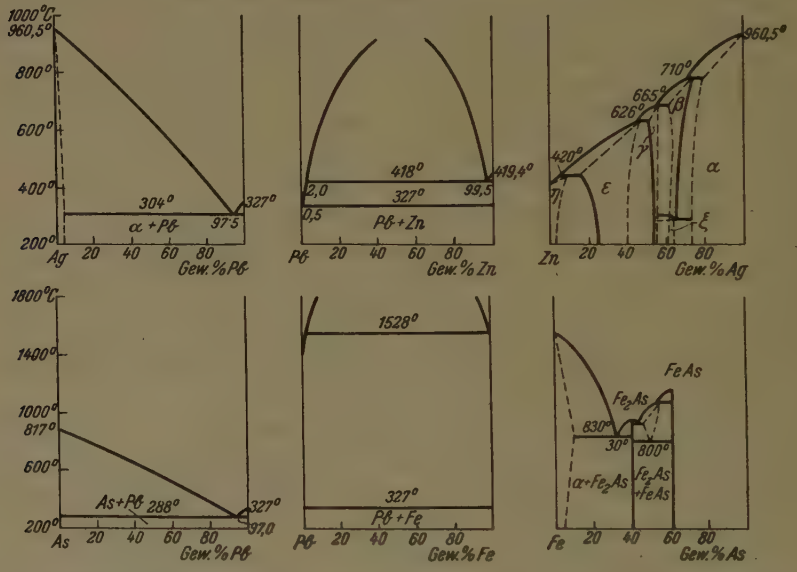



Abb. 3. Vergleich der Randsysteme im Falle des Parkes-Prozesses, bzw. des Entarsenierungsprozesses.

gesicherten Zweistoffsysteme allein die Lage der in Frage kommenden eutektischen Rinne a priori festlegen läßt. Zum Fall *a* zählen die Systeme mit Beryllium, Zink, Aluminium, Silizium und vermutlich Germanium. Über Pb—Ag-Systeme mit Metallen der vierten und fünften Hauptreihe ist es schwierig, etwas vorherzusagen. Alle übrigen Kombinationen gehören mit ziemlicher Sicherheit zum Fall *b*. So sieht man beispielsweise an der Lage der binären Eutektika im System Blei—Silber—Wismut, daß das ternäre Eutektikum nahe dem binären Eutektikum Pb + Bi liegen wird, da dieses den niedrigsten Schmelzpunkt hat. Die maßgebende Schmelzrinne läuft daher mehr gegen X als gegen Blei zu.

Neben dieser grundsätzlichen Auswahl müssen aber im Hinblick auf die praktische Anwendung noch die Konzentrationsverhältnisse berücksichtigt werden. Würde man Beryllium, Aluminium, Silizium (Germanium)

[6] Vgl. *E. Jänecke*, Handbuch aller Legierungen. Verlag R. Kiepert, Berlin 1937 und 1941.

in gleicher Menge zusetzen, wie es beim Parkes-Prozeß geschieht, so käme man bei diesen Systemen stets in den Bereich der Mischungslücke. Die Seigerung findet hier im Gegensatz zum Parkes-Prozeß bereits bei entsprechend niedrigeren Zusätzen an Hilfsmetall statt.

Für die praktische Silberabscheidung muß jedoch noch eine weitere Bedingung erfüllt sein, und zwar wird die Trennung begünstigt, wenn

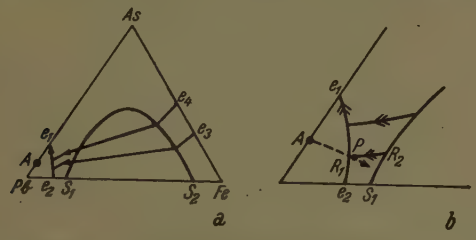



Abb. 4. Aufbau (wahrscheinlicher) des Dreistoffsystems As—Pb—Fe.

die primär ausgeschiedene Kristallart einen großen Dichteunterschied gegenüber der Restschmelze aufweist. Das Silber soll daher als spezifisch leichtere intermetallische Phase (Ag—X) auskristallisieren. Aus diesem Grunde scheidet auch die Verwendung mit Silizium bzw. Germanium als Hilfsmetalle aus, da Silizium und vermutlich auch Germanium nur

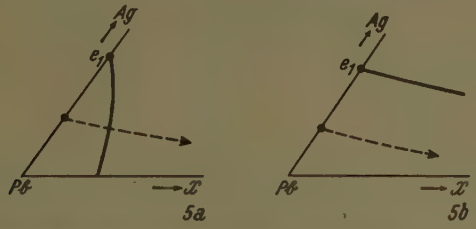



Abb. 5. Verlauf der charakteristischen Schmelzrinnen im Dreistoffsystem Ag—Pb—X für verschiedene Hilfsmetalle X. Schema des Verlaufs der Schmelzkonzentration.

äußerst geringe Mengen an Silber aufnehmen. Es zeigt sich also klar, daß — da das Verfahren mit Zink außerdem wirtschaftlich zweifellos am günstigsten ist — der Parkes-Prozeß bereits ein optimaler ist. Daß das Silber auch mit Hilfe von Aluminium abgetrennt werden kann, wurde ebenfalls frühzeitig erkannt.[7]

Der Parkes-Prozeß mit Aluminium als Hilfsmetall könnte aber deswegen von gewissem Interesse sein, da nach den obigen Überlegungen erstens eine Abkürzung des Verfahrens und zweitens eine noch radikalere Abtrennung des Silbers zu erwarten ist.

---

[7] Vgl. *A. Findlay*, übersetzt von *G. Bredig*, Einführung in die Phasenlehre, 2. Aufl. Leipzig: Verlag J. A. Barth. 1925.

Der Vorgang beim Parkes-Prozeß ist nun folgender: Wenn nach Einführen und Auflösen des Zinks bei 440° das Bleibad langsam abgekühlt wird, so scheiden sich aus der Schmelze Silber-Zink-Kristalle aus; nach ihrer Seigerung werden sie abgeschöpft. Sie sind allerdings durch anhaftende Schmelze noch ziemlich verunreinigt. Kurz bevor die Schmelze die Zusammensetzung der eutektischen Rinne erreicht, muß wegen der dann beginnenden, gleichzeitigen Bleiausscheidung die Abkühlung abgebrochen werden. Es wird wieder aufgeheizt und unter erneuter Zugabe von Zink wird der Prozeß bei höherer Temperatur wiederholt. Da die Schmelze gegenüber der ursprünglichen bereits silberärmer geworden ist, trifft sie nach Kristallisation die eutektische Rinne in einem anderen silberärmeren Konzentrationspunkt. Man arbeitet also auf einem Zickzackweg, wobei man niemals eine 100%ige Trennung erhalten kann. Die Grenzkonzentration an Silber ist durch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens bestimmt. In der Praxis wird meist mit dreimaligem bis viermaligem Zinkzusatz gearbeitet. Es ist leicht einzusehen, daß der Prozeß um so sauberer und quantitativer abläuft, je langsamer die Abkühlung stattfindet. Der Grund für die Notwendigkeit einer stufenweisen Seigerung liegt einmal darin, daß sich das Gleichgewicht Schmelze—Kristall erst nach sehr langer Zeit einstellen würde; die Beweglichkeit der Kristalle in der Schmelze würde aber dann infolge ihrer gegenseitigen Behinderung zu sehr herabgesetzt, um eine einwandfreie Trennung zu erzielen. Zum anderen gelangt man um so eher zu einer silberfreien Schmelze, da die Konoden erst bei niedrigeren Silbergehalten die eutektische Rinne erreichen.

Bei normalem Betrieb wird die Entsilberung beendet, wenn der Ag-Gehalt im Blei auf 8 g/t absinkt. Für die Herstellung von Probierblei muß jedoch bis zu einem Restteil von 0,2 bis 0,7 g/t Ag gearbeitet werden. Der Ausgangsgehalt an Silber bei gewöhnlichem Werkblei ist etwa 0,1%.

Ein Zinkzusatz, der in den Bereich der Mischungslücke führt, würde eine Verringerung des Silbergehaltes bereits im flüssigen Zustand bewirken, da die entsprechenden Konoden einen zum Randsystem geneigten Verlauf aufweisen und der Silbergehalt der oberen, zinkreichen Schicht höher ist als in der unteren, bleireichen. Dieses Verfahren wäre etwa zu vergleichen mit dem Vorgang des Ausätherns in der präparativen organischen Chemie. Um einigermaßen befriedigende Ausbeuten zu erlangen, müßte man erhebliche Mengen Zink zuführen, denn erst wenn die Konzentration der Mischung nahe an der Zinkecke liegt, trennt sich eine große Menge silbergesättigter Zinklösung von der im Gleichgewicht stehenden Schicht einer ebensolchen Bleilösung von geringerem Silbergehalt. Eine derartige Arbeitsweise ist aber wegen der anzuwendenden

hohen Temperaturen und der dann erfolgenden Oxydbildung unwirtschaftlich und daher praktisch nicht durchführbar.[8]

Mit der ersten Menge Zink erreicht man bereits eine vollständige Entfernung des restlichen Kupfers — die Hauptmenge wird durch Vorraffination auf dem Abtreibwege entfernt — und des gesamten Goldgehaltes. Diese Erscheinungen sind noch wenig erforscht. Bemerkenswert ist der äußerst geringe Ausgangsgehalt an diesen beiden Metallen, der sich nur auf wenige Gramm pro Tonne, also $10^{-5}$ bis $10^{-6}$% jeweils beläuft. Damit kommt man natürlich der Grenze der Nachweisbarkeit für diese Elemente sehr nahe. Da im binären System Kupfer—Blei der eutektische Punkt bei 0,06% liegt, praktisch mit dem Schmelzpunkt des reinen Bleis zusammenfällt,[9] und da auch im System Blei—Zink das Eutektikum bei 0,5% Zn liegt, ist das Feld primärer Bleiausscheidung im Dreistoffsystem verschwindend klein; die Restschmelze erstarrt also als ein mit einigen Zehntelprozent verunreinigtes Blei, während praktisch alles Kupfer als Kupfer-Zink-Mischphase (sogenannter Kupferschaum) abgezogen werden kann. Es genügt hierfür eine sehr geringe Menge Zink, wie sie ja in der Praxis auch angewandt wird. Man bleibt jedoch mit dem Zinkzusatz bezüglich des Systems Silber—Blei—Zink noch im Bereich der primären Bleiausscheidung. Auf diese Weise läßt sich die wirklich selektive Abscheidung des Kupfers durchführen, da das gesamte Silber praktisch vollständig in Lösung bleibt.

Im System Gold—Blei—Zink sind die Verhältnisse grundlegend verschieden. Im Randsystem Au—Pb bestehen zwei inkongruent schmelzende Verbindungen, von denen $AuPb_2$ mit Blei ein Eutektikum bei 85% Pb und 215° bildet.[9] Zwischen diesem und dem peritektischen Punkt der Reaktion: $S + Au = Au_2Pb$ verläuft die Liquiduskurve verhältnismäßig flach und nimmt erst von hier an einen steilen Verlauf bis zum Schmelzpunkt des Goldes. Es ergibt sich eine schwache Neigung der Regelfläche innerhalb der Mischungslücke, welche sich nach Untersuchungen von *C. A. Wright*[10] bis zu etwa 80% Au hinzuziehen scheint. Das Feld der Primärausscheidung des Bleis ist verhältnismäßig groß; die Steilheit der Liquidusfläche zur Entmischungsfläche hin bleibt für die in Frage kommenden Gebiete etwa dieselbe. Da im Randsystem Au—Pb jedoch intermetallische Phasen auftreten, dürften die Vorgänge bei der Edelmetallabscheidung hier wesentlich komplizierter sein.

Eine bevorzugte Bildung der Gold-Zinkphasen gegenüber Kupfer-

[8] *G. K. Williams*, Proc. Austral. Inst. of Mining and Metallurgy N. S. No. 58, 47 (1925).

[9] Vgl. *M. Hansen*, Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin: Springer-Verlag. 1936.

[10] Proc. Roy. Soc. (London) **45**, 130 (1894).

oder Silber-Zinkphasen läßt sich aus den Gleichgewichtsbeziehungen der ternären Systeme allein nicht ableiten.

Die Betrachtung der energetischen Verhältnisse lehrt, daß die Affinität bei der Bildung von Zink-Mischphasen mit Kupfer, Silber und Gold nicht symbat mit dem Edelkeitsunterschied der Partner geht, sondern daß dieselbe für Kupfer-Zink bemerkenswerterweise höher ist als die für Silber-Zink,[11] wie Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1. Edelkeitsunterschiede $V$ und Änderung der freien Energie $\Delta F$.

| System | $V$ | $\Delta F$ in kcal[12] |
|---|---|---|
| Au—Zn .... | 2,14 | — 5,2 |
| Ag—Zn .... | 1,57 | — 2,2 |
| Cu—Zn .... | 1,10 | — 2,8 |

Man sieht daraus, daß die Gold-Zink- und Kupfer-Zink-Mischkristalle eine größere Bildungstendenz besitzen als die Silber-Zink-Mischkristalle. Dies ist wohl auch der Grund, warum man beim ersten Abschöpfen bereits quantitativ Kupfer und Gold aus der Schmelze abscheiden kann. Wesentlich für die gute Ausbeute bei diesem Seigerungsverfahren ist zudem die äußerst geringe Löslichkeit des Bleis im zinkreichen Primärkristall, so daß das Blei aus den Schäumen, wo das Blei lediglich als Restschmelze anhaftet, vollkommen ausgeseigert und abgetrieben werden kann.

Die Seigerbedingungen sind aus dem Aufbau der Zustandsräume klar zu erkennen, dasselbe gilt auch von den Auftriebsverhältnissen, da die Dichteunterschiede als Maß für den Auftrieb aus den Daten des Systemaufbaus leicht zu überblicken sind. Infolge des beträchtlichen Dichteunterschiedes: $\varrho_{Pb} - \varrho_{Zn} = 4{,}19$, welcher Wert durch den relativ geringen Silbergehalt nur unwesentlich gemindert wird, steigen die ausgeschiedenen Primärkristalle im Schwerefeld ziemlich rasch an die Oberfläche, wo sie rein mechanisch abgeschöpft werden können. Sehr viel schwieriger ist es jedoch, über die Bewegungsgesetze der Kristalle in der Schmelze bzw. über den unmittelbaren Abscheidungsvorgang etwas auszusagen. Die Auftriebsgeschwindigkeit ist aber bestimmend für die technische Anwendung eines solchen Trennungsverfahrens, da der Seigerungsprozeß in einer tragbaren Zeit ablaufen muß, um wirtschaftlich zu sein. Einen Anhaltspunkt für die Auftriebsgeschwindigkeit liefert die Formel nach *Stokes*, doch kommt es bei diesen Erscheinungen auch auf die Oberflächenspannung zwischen Kristall und Schmelze an, wie z. B. das Seigerverfahren bei hochprozentigen Al-Si-Legierungen zeigt.[13] Es hat sich ergeben, daß beim Parkes-Prozeß durch geringen Silbergehalt die Ausseigerung der Zinkkristalle, also die Schaumbildung, wesentlich gefördert wird, offenbar durch Verringerung der Haftung

---

[11] *A. Schneider* und *H. Schmid*, Z. Elektrochem. **48**, 627 (1942).
[12] Aus Dampfdruckmessungen bei 775° für flüssige Phase MeZn.
[13] *H. Nowotny*, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 86 (1948).

zwischen Korn und Schmelze. Auch die Teilchengröße, die für Kugelform mit dem Quadrat des Radius in die *Stokes*-Formel eingeht, spielt eine erhebliche Rolle, die unter Umständen einen größeren Einfluß haben kann als der Dichteunterschied.

Leider stehen bezüglich Oberflächenspannung und Viskosität metallischer Schmelzen noch zu wenig Daten zur Verfügung, um einen Schluß auf ein für das Seigerverfahren allgemein anzuwendendes Prinzip machen zu können. Zweifellos wird man durch systematische Erforschung metallischer Systeme in der Lage sein, alle zur Zeit bekannten Trennverfahren zu erklären und darüber hinaus die Technik der Trennung durch das relativ billige Seigern weiter zu entwickeln.

## Über Indophenole.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

**E. Ziegler und K. Gartler.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

*(Eingelangt am 6. Dez. 1948. Vorzulegen in der Sitzung am 13. Jan. 1949.)*

Als Indophenole bezeichnet man bekanntlich die p-Oxyderivate der Aryl-chinonimine. Sie bilden sich unter anderem bei Umsetzungen von Phenolen mit Chinonimidchloriden,[1, 2] wobei nach der bisher gültigen Ansicht für das Zustandekommen der Indophenolreaktion die Verwendung von Phenolen mit freien p-Kernpositionen als notwendig erachtet wurde.

Folgende Versuche widerlegen diese Behauptung und zeigen, daß das Eintreten der Indophenolreaktion keinen schlüssigen Beweis für das Vorliegen von freien p-Stellen in Phenolen liefert.

So entsteht z. B. aus 2,6-Dimethylphenol (I), 4-Oxy-3,5-dimethylbenzylalkohol (II) und 4,4′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-diphenylmethan (III) in alkalischer Lösung mit Chinonimidchlorid in glatter Umsetzung das Indophenol des 2,6-Dimethylphenols (IV).

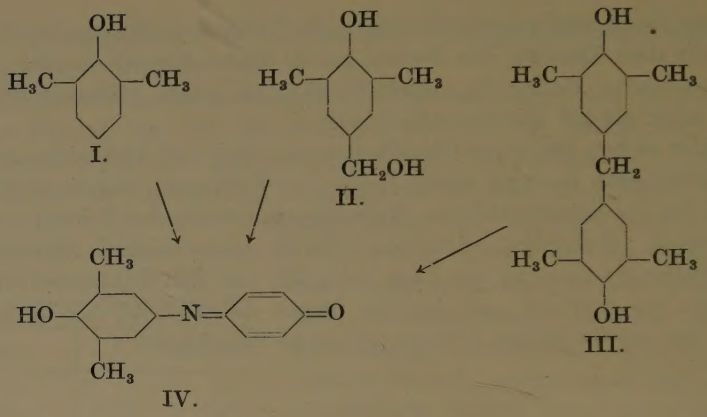
Das Indophenol IV vermag mit HCl ein definiertes Salz zu bilden, das als erster Vertreter einer neuen Verbindungsreihe zu bezeichnen ist.

Vorversuche haben ergeben, daß auch andere Abkömmlinge des p-Oxybenzylalkohols bzw. des 4,4′-Dioxy-diphenylmethans mittels Chinonimidchlorid gespalten werden, wobei als weiteres Reaktionsprodukt Formaldehyd auftritt.

---

[1] *A. Hirsch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 1903 (1880).

[2] *Chem. Fabriken*, vorm. *Weiler-ter Meer*, Chem. Zbl. **1907 II**, 1564.




Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Universitätsplatz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Pd. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

*Fortsetzung von der II. Umschlagseite*

Sitzung erscheint (in Kommission beim Springer-Verlag, Wien I). Die Sitzungstage des laufenden Jahres sind auf dem Umschlag der Monatshefte abgedruckt. Für die während der Ferien einlaufenden Manuskripte ist die Vorsorge getroffen (Beschluß der Klasse vom 21. November 1946), daß sie von einem Mitglied der Kommission geprüft und in Druck gegeben werden, während die Vorlage in der ersten folgenden Klassensitzung nachträglich erfolgen kann, so daß in der Drucklegung geeigneter Manuskripte eine Verzögerung nicht eintritt.

6. Die Drucklegung erfolgt grundsätzlich in der Reihenfolge des Einlaufs, sofern die Korrekturen pünktlich erledigt werden.

7. Kurze Mitteilungen (Umfang bis zu 2 Druckseiten der Monatshefte), deren Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, können außerhalb der normalen Reihenfolge in das gerade im Druck befindliche Heft eingereiht werden. Für Einsendung, Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziffer 5.

8. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes durch die Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

9. Die Verfasser erhalten vom Verlag eine Fahnenkorrektur. Mit den korrigierten Fahnen ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden, das bei der Akademie der Wissenschaften in Wien verwahrt wird. Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden.

10. Die Verfasser erhalten von ihrer Arbeit 75 Sonderdrucke unentgeltlich und können bis zu 125 Exemplare gegen angemessene Entschädigung vom Verlag beziehen, wenn diese bei Rücksendung der Fahnenkorrektur bestellt werden. Die Kosten hierfür sind im eigenen Interesse vorher beim Verlag zu erfragen.

11. Für die Sicherung oder Veröffentlichung solcher wissenschaftlicher Arbeiten, die für die „Monatshefte" aus äußeren Gründen nicht in Frage kommen, stehen noch folgende Einrichtungen der Akademie zur Verfügung:

a) Zur Sicherung von Prioritätsrechten nimmt die Akademie versiegelte Schreiben zwecks befristeter oder unbefristeter Hinterlegung entgegen.

b) Umfangreiche Arbeiten, auch solche von zusammenfassendem Charakter, Monographien o. ä. können der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse zur Veröffentlichung im Rahmen der hierfür vorgesehenen „Denkschriften der Österreichischen Akademie der Wissenschaften" vorgelegt werden. Diese Beiträge werden in Zukunft gesondert betitelt, gebunden und einzeln käuflich herausgegeben werden.

12. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausdrücklich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

**Herausgeber, Schriftleitung und Verlag**

*Fortsetzung von der II. Umschlagseite*

Seite

**Hoffmann-Ostenhof, O.** und **H. Moser.** Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica. XII. Mitteilung: Hemmungswirkungen verschiedener Chinone auf die Eiweißspaltung durch Hefeproteinasen ..... 570

**Hoffmann-Ostenhof, O., Elisabeth Biach, S. Gierer** und **O. Kraupp.** Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica. XIII. Mitteilung: Durch Chinone nicht beeinflußbare Esterasen ..... 576

**Hüttig, G. F.** und **L. Žagar.** Über den reaktionsbereiten Zustand von desorbierten Gasmolekülen ..... 581

**Konopik, N.** und **O. Leberl.** Kolorimetrische pH-Bestimmung im Bereich 10 bis 15 ..... 586

**Wessely, F., A. Bauer, Ch. Chwala, I. Plaichinger** und **R. Schönbeck.** Über körperfremde synthetische Östrogene. (3. Mitteilung.) ..... 596

**Pailer, M.** und **U. Müller.** Die Konstitution des photodimeren Stilbens. 615

**Pailer, M., U. Müller** und **K. Porschinski.** Zur Polymerisation des Isosafrols und des Isoeugenolmethyläthers. (II. Mitteilung: Die Konstitution des dimeren Isosafrols vom Schmelzpunkt 146°.) ..... 620

**Henglein, E.** und **H. Nowotny.** Über die Grundlage des Parkes-Prozesses. 629

**Ziegler, E** und **K. Gartler.** Über Indophenole. (Vorläufige Mitteilung.) 637

FILED IN STACKS

SPRINGER-VERLAG IN WIEN

*Vor kurzem erschien:*

## Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen

Ein Hilfsbuch zur Einführung in das Arbeiten mit Gasen für Chemiker, Physiker und Industrie-Laboratorien

Von Prof. Dr. **Alfons Klemenc**, Wien

Zweite, vermehrte Auflage
Mit 104 Textabbildungen. X, 258 Seiten. 1948
S 70.—, sfr. 34.—, $ 7.80

---

## Grundlagen der allgemeinen Mineralogie und Kristallchemie

Von Prof. Dr. **F. Machatschki**, Wien

Mit 151 Abbildungen. VII, 209 Seiten. 1946
S 24.—, sfr. 12.—, $ 2.80

---

## Kristalle und Gesteine

Ein Lehrbuch der Kristallkunde und allgemeinen Mineralogie

Von Prof. Dr. **P. Eskola**, Helsinki

Mit 461 Abbildungen. VIII, 397 Seiten. 1946
S 81.—, sfr. 48.—, $ 11.20
Geb. S 87.—, sfr. 50.—, $ 11.60

---

## Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen

III. Folge

Herausgegeben von **F. Machatschki**, Wien, und **H. Leitmeier**, Wien

*Im November 1948 erschien:*

### Band 1, Heft 2

Mit 21 Textabbildungen. 96 Seiten. (Ausgegeben im November 1948)
S 42.—, sfr. 18.40, $ 4.20

Inhaltsverzeichnis: **Haberlandt, H.**, Dem Andenken Emil Dittlers. — **Hauser, A.**, Gibt es ein Rannachkonglomerat? — **Haberlandt, H.**, Über die gesetzmäßige Differentiation von Spurenelementen in Mineralien. — **Heritsch, H.**, Über Artinit von Kraubath (Steiermark). — **Köhler, A.**, Zur Entstehung der Granite der Südböhmischen Masse. — **Zirkl, E. J.**, Epsomitkristalle aus dem Hallstätter Salzlager. — **Cornelius, H. P.**, Kristallisationsschieferung oder Abbildungskristalloblastese? **Literatur:** Neue Bücher. — **Nachrichten.**

---

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria